

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ  
ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ  
ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**Богомол Юрій Іванович**

УДК 621.762:669.018.45

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ КЕРУВАННЯ СТРУКТУРОЮ ТА  
ВЛАСТИВОСТЯМИ АРМОВАНИХ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ  
РОБОТИ В ЕКСТРЕМАЛЬНИХ УМОВАХ ЕКСПЛУАТАЦІЇ**

Спеціальність 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали  
Технічні науки (13 Механічна інженерія)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ Ю.І. Богомол

Науковий консультант: Лобода Петро Іванович, чл.-кор. НАН України, д.т.н.,  
проф.

Київ – 2019

## АНОТАЦІЯ

*Богомол Ю.І.* Фізико-хімічні основи керування структурою та властивостями армованих керамічних матеріалів для роботи в екстремальних умовах експлуатації. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – «Порошкова металургія та композиційні матеріали» (13 Механічна інженерія). – Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", Київ, 2019.

Робота присвячена вирішенню актуальної науково-технічних проблем – розробці фізичних основ керування структурою та властивостями спрямовано армованих композиційних матеріалів на основі безкисневих тугоплавких сполук, а також створенню керамічних композиційних матеріалів ізотропних на макрорівні та анізотропних на макрорівні.

З метою керування геометричними характеристиками мікроструктури композиційних матеріалів під час кристалізації розплавів евтектичних сплавів були розраховані енергії активації зародження і росту включень армуючої фази. Розрахунками показано, що енергія активації, що кількісно характеризується нахилом кривих прологарифмованої залежності для різних систем – приблизно однакова. Причому, збільшення енергії активації відбувається по мірі зменшення ступеня когерентності кристалічних ґраток матричної і армуючої фази та збільшення маси та розміру атома перехідного металу, що утворює боридне волокно – по мірі зниження дифузійної рухливості атомів перехідних металів. А оскільки швидкість дифузії прямо пропорційна перепаду концентрацій біля фронту кристалізації, то зроблено висновок, що концентраційна складова переохолодження має найбільший вплив на зародження і ріст фаз в евтектичних сплавах.

З метою з'ясування механізму зародження та росту волокон в композиційних матеріалах, що отримуються кристалізацією розплаву квазібінарних евтектичних сплавів, досліджували вплив концентраційного

переохолодження на формування мікроструктури евтектичних сплавів шляхом фізичних експериментів щодо:

1. **Збільшення температурного градієнту** – шляхом подрібнення розплаву на краплі розміром 50-500 мкм і інтенсифікації процесу теплообміну між розплавом і кристалом в залежності від природи та теплопровідності матричної фази композиту.
2. **Накладання механічних коливань** на систему розплав кристал з метою інтенсифікації перемішування розплаву на фронті росту кристалу та зменшення концентрації компонентів що відтісняються в розплав перед фронтом росту кристалу – збільшення концентраційної однорідності розплаву на фронті кристалізації.
3. **Легування** добавками кремнію, вуглецю та алюмінію з метою розбавлення розплаву поблизу фронту росту кристалу і зменшення величини концентраційної складової мінімального переохолодження необхідного для зародження та росту волокон.

З метою перевірки впливу концентраційного переохолодження на зародження та ріст диборидних включень під час спрямованої кристалізації евтектичних сплавів системи  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ , на кристал що росте, накладали механічні коливання частотою 50 Гц. Встановлено, що мікроструктура композитів, одержаних зі швидкістю кристалізації 1-3 мм/хв. з накладанням механічних коливань є більш однорідною, і має більш однорідний розподіл за розмірами волокон, що сприяє підвищенню міцності на стиснення в 2 рази в порівнянні з евтектичними сплавами вирощеними без накладання механічних коливань.

З метою зменшення величини концентраційної складової мінімального переохолодження необхідного для зародження та росту волокон було проведено легування сумішей евтектичних сплавів систем  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  та  $\text{V}_4\text{C-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  добавками кремнію, вуглецю та алюмінію під час спрямованої кристалізації. Методами кількісного металографічного аналізу мікроструктури легованих спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів (СЗЕС)  $\text{LaB}_6\text{-}$

TiB<sub>2</sub> та B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> показано, що збільшення кількості домішки алюмінію і кремнію до 2-3 об.% приводить до зменшення поперечного розміру та відстані між диборидними включеннями. В той же час збільшення кількості домішки вуглецю навпаки призводить до збільшення діаметра і зменшення кількості диборидних включень. Методами інтегрального та локального хімічних аналізів було показано, що атоми добавки переважно концентруються в області диборидних включень та на міжфазній границі волокно-матриця. Встановлено, що легування СЗЕС LaB<sub>6</sub>-TiB<sub>2</sub> та B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> кремнієм дозволяє збільшити їх міцність на згин у 1,5-2 рази.

Встановлені закономірності структуроутворення та механічні властивості в інтервалі температур від 20 до 2000 °С квазіпотрійних спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів систем B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-SiC та B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-NbB<sub>2</sub>. Показано, що введення додаткових структурних компонентів у композити дозволяє довести їх міцність на згин до 370 МПа при 2000 °С, що становить більш ніж 0,9 від температури плавлення.

З метою усунення основного недоліку СЗЕС – анізотропності обумовленої характером мікроструктури композитів, спрямованістю волокон одного із компонентів переважно в напрямку кристалізації та обмежень по формі і розмірах деталей розроблено основи технології виготовлення порошків із армованих композиційних матеріалів систем B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> та LaB<sub>6</sub>-TiB<sub>2</sub> методами механічного подрібнення і відцентрового плазмового розпилення та їх консолідації. Оскільки фазові складові евтектичних сплавів B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> та LaB<sub>6</sub>-TiB<sub>2</sub>, зазвичай, погано ущільнюються традиційними методами порошкової металургії, кінетика їх компактування досліджувалась в умовах іскро-плазмового спікання.

Співставлення кінетичних залежностей ущільнення порошків евтектичних сплавів з гексаборидною та карбідборною матрицею дозволило виявити три характерних етапи: 1) перегрупування, подрібнення та більш щільна укладка частинок порошку; 2) більш щільна укладка в режимі взаємоузгоджених процесів проковзування та зміни форми зерен внаслідок



локальної пластичної деформації на міжчастинних контактах і зернограничного механізму перенесення маси, 3) високотемпературної повзучості матеріалу частинок за механізмами пластичної течії та дифузійно-в'язкого механізму перенесення маси як вздовж границь зерен, так і по об'єму частинок порошку.

З метою підвищення питомих контактних напружень між частинками спіканню піддавалися порошки з витравленою матрицею. Використання таких порошків дозволяє підвищити високотемпературну міцність на згин композитів  $(B_4C-TiB_2)-B_4C$  при  $1600\text{ }^{\circ}C$  до  $407,2\text{ МПа}$  за рахунок підвищення зчеплення між евтектичними зернами і матрицею. Проаналізовано механізми зміцнення отриманих композитів.

Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено, що природа фазових складових в першу чергу впливає на рівень залишкових напружень матричній фазі керамічного композиту. На порядок вищий рівень залишкових стискаючих напружень вздовж напрямку волокон в карбіді бору в порівнянні з матрицею із гексабориду лантану обумовлений більшою відмінністю КТР між  $B_4C$  та диборидами перехідних металів. Збільшення швидкості вирощування композитів закономірно призводить до збільшення рівня напружень, як в матричній так і в армуючій складовій, що обумовлено зростанням швидкості охолодження композиту від температури кристалізації до температури меншої за  $1000\text{ }^{\circ}C$ .

На прикладі системи  $LaB_6-Me^{IV}B_2$  встановлено вплив кристалографічної орієнтації матричної фази на міцність композитів в інтервалі температур  $20 - 1600\text{ }^{\circ}C$ . Показано, що максимальна міцність при кімнатній температурі спостерігається для композитів вирощених у напрямку  $\langle 111 \rangle$ , а мінімальна – у напрямку  $\langle 100 \rangle$ , що задовільно узгоджується з мінімальною міцністю грані (001) монокристалу із гексабориду лантану та збільшенням міцності граней в напрямку  $\sigma(001) \rightarrow \sigma(011) \rightarrow \sigma(111)$ .

При підвищенні температури випробувань СЗЕС системи  $LaB_6-Me^{IV}B_2$  до  $1000-1200\text{ }^{\circ}C$  спостерігається зниження міцності, внаслідок зниження з температурою величини залишкових стискаючих напружень в матричній фазі.

Подальше підвищення значень міцності на згин при температурах 1200-1600 °С пояснюється пластичністю як матричної так і армуючої фази, а також взаємним розташуванням систем найбільш легкого проковзування дислокацій в матричній і армуючій фазі композиту. При нагріванні композиту під час випробування на міцність поступово проходить зняття внутрішніх напружень в матричній і армуючих фазах. Як наслідок, висмикування волокон спостерігається частіше на поверхнях зломів, а рельєфність і кількість глибоких виступів та впадин на поверхні руйнування зменшується.

На поверхнях руйнування в системах з диборидом цирконію вже при кімнатних температурах виявлено утворення шийок на циліндричній поверхні волокон. Кількість волокон та зменшення поперечного перетину шийок збільшується по мірі збільшення температури випробувань. При збільшенні температури випробувань до 1200-1400°С в матричній фазі композиту утворюються сходи́нки та ямки на поверхні руйнування, симетрія розташування яких відповідає симетрії розташування в просторі систем найбільш легкого проковзування дислокацій, площин (011) та напрямків <001> кристалічної ґратки гексабориду лантану.

Методом трансмісійної електронної мікроскопії встановлено, що волокна зруйновані при температурі 1400 °С, мають розгалужену дислокаційну картину. Причому по мірі збільшення ступеня деформації волокна збільшується густина і нахил дислокаційних ліній відносно осі волокна. Біля зони руйнування дислокаційні лінії перетинаються і їх густина максимальна, що може бути свідченням реалізації механізму деформаційного зміцнення у монокристалічних волокнах диборидів перехідних металів і вносить вклад в підвищення міцності композиту.

Показано, що значно нижчі значення міцності композитів з матрицею із карбіду бору обумовлені, перш за все, на порядок вищими значеннями залишкових напружень та більшим неспівпадінням площин найбільш легкого проковзування в гексгональній ґратці волокон та ромбоєдричній ґратці матриці карбіду бору.

Наведено результати стендових випробувань та дослідно-промислової апробації нових торцевих ущільнень гідросистем високого тиску для заводу “Судмаш” з в'язкої боридної кераміки, конструкційних елементів для авіаційної техніки для ДП «Антонов» і ножів для різання гофрокартону для ТОВ «Понінківська КПФ» з металокерамічного композиту на основі титану з евтектичними включеннями  $B_4C-TiB_2$ .

Керамічні та металокерамічні матеріали, одержані в результаті виконання роботи, можуть широко використовуватися в якості конструкційних, триботехнічних, інструментальних та матеріалів спеціального призначення, що здатні працювати без помітної деградації структури та властивостей аж до температур 1600-2000 °C.

Конструкційні та функціональні матеріали, що працюють в умовах високих температур та швидкостей нагрівання мають багато недоліків, що суттєво звужує області їх використання, а також ускладнює конструкції машин та механізмів до складу яких вони входять. Запропонований підхід дозволить підняти на новий рівень експлуатаційні характеристики обладнання та приладів електронної техніки, машинобудування, металообробки та ін., попит на які існує як в Україні, країнах СНД, так і за їх межами. Матеріали та методики контролю їх якості запропоновані для реалізації в промисловому виробництві підприємствами України (КБ «Південне», ДП «Антонов», підприємства Укроборонпрому, підприємства паперової промисловості, тощо) та закордонним виробникам і споживачам продукції, яка виготовляється із тугоплавких сполук.

**Ключові слова:** керамічні композити, спрямована кристалізація, спрямовано закристалізовані евтектичні сплави, карбід бору, гексаборид лантану, тугоплавкі бориди, механізми зміцнення, зонна плавка, іскро-плазмове спікання, легування, механічні коливання, мультифазні евтектики.

## ABSTRACT

Bogomol Yu.I. Physical and chemical bases of control of the structure and properties of reinforced ceramic materials for operating in extreme conditions. – The qualification scientific work presented as a manuscript..

Thesis for doctor degree of technical science on specialty 05.16.06 «Powder metallurgy and composite materials» (13 Mechanical engineering). – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute ", Kyiv, 2019.

The work is devoted to solving actual scientific and technical problems - the development of the physical fundamentals of structure and property control of the directionally reinforced composite materials based on oxygen-free refractory compounds, as well as the creation of ceramic composite materials isotropic at the macro level and anisotropic at the micro level.

In order to control the geometrical characteristics of the microstructure of composite materials during the crystallization of eutectic alloy melts, the activation energies of nucleation and growth of the reinforcing phase were calculated. Moreover, an increase in the activation energy occurs as the degree of coherence of the crystal lattices of the matrix and reinforcing phases is decreased and the mass and size of the transition metal atom forming boride fibers are increased due to the diffusion mobility of transition metal atoms is decreased. And since the diffusion rate is directly proportional to the concentration difference at the crystallization front, it was concluded that the constitutional component of supercooling has the greatest influence on the nucleation and growth of phases in eutectic alloys.

In order to clarify the mechanism of nucleation and growth of fibers in composite materials prepared by crystallization of a melt of quasi-binary eutectic alloys, the effect of constitutional supercooling on the formation of the microstructure of eutectic alloys was investigated by physical experiments on:

1. Increasing the temperature gradient – by grinding the melt into droplets 50-500  $\mu\text{m}$  in size and intensifying the heat exchange process between the melt and the

crystal, depending on the nature and thermal conductivity of the matrix phase of the composite.

2. The influence of mechanical vibrations on the melt-crystal system in order to intensify the melt mixing at the crystal growth front and decrease the concentration of components that are pushed into the melt before the crystal growth front – an increase in the concentration homogeneity of the melt at the crystallization front.

3. Doping with silicon, carbon, and aluminum to dilute the melt near the crystal growth front and reduce the concentration component of the minimum supercooling required for nucleation and growth of fibers.

In order to investigate the effect of constitutional supercooling on the nucleation and growth of diboride inclusions during directional solidification of eutectic alloys of the  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  system, the mechanical vibrations with a frequency of 50 Hz were imposed on the growing crystal. It was defined that the microstructure of composites obtained with a crystallization rate of 1-3 mm/min. with the imposition of mechanical vibrations is more uniform, and has a more uniform size distribution of fibers, contributes to an increase in compressive strength up to 2 times compared with the eutectic alloys grown without the imposition of mechanical vibrations.

In order to reduce the amount of constitutional component of the minimum supercooling for the nucleation and growth of fibers, the doping of mixtures of eutectic alloys of the  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  and  $\text{B}_4\text{C-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  systems with silicon, carbon and aluminum additives during directional solidification was carried out. The quantitative metallographic analysis of the microstructure of doped eutectic  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  and  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  alloys showed that an increase in the amount of aluminum and silicon admixture to 2-3 vol.% leads to a decrease in transverse size and distance between the diboride inclusions. At the same time, increasing the amount of carbon impurities on the contrary leads to an increase in diameter and a decrease in number of diboride inclusions. By the methods of integral and local chemical analyzes, it was shown that the atoms of the additive are essentially concentrated in the area of diboride inclusions and on the interphase fiber-matrix boundary. It has been established that

doping of directionally solidified eutectic (DSE)  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  and  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  alloys by silicon allows to increase their bending strength in 1.5-2 times.

The patterns of structure formation and mechanical properties in the range of temperatures from 20 to 2000 °C of quasiternary directionally solidified eutectic alloys of  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-SiC}$  та  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-NbB}_2$  systems were found. It is shown that the introduction of additional structural components into the composites allows to prove their bending strength to 370 MPa at 2000 °C, which is more than 0.9 of their melting temperature.

In order to eliminate the main disadvantage of a DSE – anisotropy due to the nature of microstructure of the composites, the orientation of the fibers of one of the components mainly in the direction of crystallization and limitation on the shape and size of the parts, the basics of technology for manufacturing of powders from reinforced composite materials of  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  and  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  systems by mechanical grinding and centrifugal plasma spraying and their consolidation were developed. Since powders of eutectic alloys  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  and  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  are bad densified by traditional powder metallurgy techniques, the kinetics of their compactibility was investigated under spark-plasma sintering conditions.

The comparison of the kinetic dependences of densification of the powders of eutectic alloys with hexaboride and boron carbide matrix allowed to reveal three distinct stages: 1) rearrangement, shredding and more densely stacking of powder particles; 2) a more dense stacking in the mode of mutually agreed processes of slipping and changing the shape of grains due to local plastic deformation on interparticle contacts and grain boundary mechanism of mass transfer; 3) high-temperature creep of the particles under the mechanisms of plastic flow and the diffusion-viscous mechanism of mass transfer along the grain boundaries as well as the volume of the powder particles.

In order to increase the specific contact stresses between the particles, the the powders with etched matrix were sintered. The use of such powders can increase the high-temperature bending strength of the  $(\text{B}_4\text{C-TiB}_2)\text{-B}_4\text{C}$  composites at 1600 °C to

407.2 MPa due to increased adhesion between the eutectic grains and the matrix. The mechanisms of strengthening of the obtained composites are analyzed.

By the method of X-ray diffraction analysis it is found that the nature of the phase components primarily effects on the level of residual stresses in the matrix phase of the ceramic composite. An order higher the magnitude level of residual compressive stresses along the direction of fibers in boron carbide compared with a matrix of lanthanum hexaboride is due to a greater difference of CTE between  $B_4C$  and the transition metals diborides. The increasing in growth rate of the composites naturally leads to increase in the stresses both in the matrix and in the reinforcing component due to the increasing of cooling rate of the composite from the solidification temperature to temperature less than 1000 °C.

On the example of the  $LaB_6-Me^{IV}B_2$  system, the influence of the crystallographic orientation of the matrix phase on the strength of composites in the temperatures range of 20 - 1600 °C was investigated. It was shown that the maximum strength at room temperature is observed for composites grown in the  $\langle 111 \rangle$  direction and the minimum in the  $\langle 100 \rangle$  direction, which is satisfactorily consistent with the minimum strength of the (001) plane of the single crystal of lanthanum hexaboride and the increase of the strength of the planes in the direction  $\sigma(001) \rightarrow \sigma(011) \rightarrow \sigma(111)$ .

With the increasing of the tests temperature of the DSE of  $LaB_6-Me^{IV}B_2$  system up to 1000-1200 °C the decreasing in strength is observed due to the decrease in the residual compressive stress in the matrix phase with the temperature.

Further increase of bending strength values at temperatures of 1200-1600 °C is explained by the plasticity of both the matrix and the reinforcing phase as well as by the mutual arrangement of the dislocation gliding systems in the matrix and the reinforcing phase of the composites. During heating of the composites during the strength test, the internal stresses in the matrix and the reinforcing phases are gradually removed. As a result, the pulling out of fibers is observed more often on the fracture surfaces, and the relief and the number of deep protrusions and hollows on the surface are decreased.

On the fracture surfaces for systems with zirconium diboride the formation of necks on the cylindrical surface of fibers was revealed at room temperatures. The number of fibers and the decreasing of the cross-section of the neck are increased with the test temperatures. With an increasing in the test temperature to 1200-1400 °C in the matrix phase of the composite the steps and halls on the fracture surface are formed with symmetry which corresponds to the symmetry of the arrangement in the space of the dislocations glide systems: (011) planes and  $\langle 001 \rangle$  directions of the crystalline lattice of hexaboride lanthanum.

By the method of transmission electron microscopy it was found that the fibers fractured at temperature of 1400 °C have a branched dislocation picture. Moreover, as the degree of fiber deformation increases the density and slope of the dislocation lines increase in regard to the axis of the fiber. Near the fracture zone the dislocation lines intersect and their density is maximal which may be evidence of realisation of strain hardening mechanism in monocrystalline fibers of transition metals and contributes to increasing the strength of the composite.

It is shown that considerably lower values of strength of the composites with a boron carbide matrix first of all are caused by in order higher values of residual stresses and a larger non-matching of gliding planes in hexagonal lattice of the fibers and rhombohedral lattice of boron carbide matrix.

The results of bench testing and experimental-industrial testing of new seals of high pressure hydraulic systems for the "Sudmash" plant from reinforced boride ceramics, structural elements for aviation engineering for the "Antonov" State Enterprise and knives for cutting of cardboard for Poninkivsky KPF LLC from metalloceramic titanium-based composite with eutectic inclusions of  $B_4C$ - $TiB_2$ .

Ceramic and metal-ceramic materials obtained as a result of the work can be widely used as structural, tribotechnical, instrumental and special purpose materials capable of operating without appreciable degradation of structure and properties up to temperatures of 1600-2000 °C.

Structural and functional materials working in the conditions of high temperatures and heating rates have many disadvantages which considerably narrows



the areas of their use as well as complicates the design of machines and mechanisms they are included in. The proposed approach will allow to increase the operational characteristics of equipment and devices of electronic equipment, machine-building, metal-working, etc., the demand for which exists in Ukraine, CIS countries and beyond. Materials and methods for controlling their quality are offered for realization in industrial production by enterprises of Ukraine (DB "Pivdenne", DP "Antonov", enterprises of Ukroboronprom, enterprises of paper industry, etc.) and foreign producers and consumers of products made from refractory compounds.

**Key words:** ceramic composites, directional crystallization, directionally solidified eutectic alloys, boron carbide, lanthanum hexaboride, refractory borides, reinforcement mechanisms, zone melting, spark-plasma sintering, doping, mechanical vibrations, multiphase eutectics.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

### Монографії:

1. Bogomol I., Loboda P., Directionally solidified ceramic eutectics for high-temperature applications, Chapter 10 in book “MAX Phases and Ultra-High Temperature Ceramics for Extreme Environments” edited by J. Low and Y. Sakka. IGI Global. 2013. P. 303–322. *Особистий внесок здобувача*: проведений огляд літератури в області спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів на основі керамічних тугоплавких сполук (*іноземне видання*).

### Статті у фахових виданнях:

2. Кисла Г.П., Богомол Ю.І., Карасєвська О.П., Криклива І.Ю. Вплив ультразвукової та термічної обробки на структурну досконалість монокристалів  $\text{LaB}_6$ . *Наукові вісті НТУУ „КПІ”*. 2008. №5. С. 67–72. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування монокристалів  $\text{LaB}_6$  в умовах накладання механічних коливань.

3. Bogomol I., Nishimura T., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. Microstructure and high-temperature strength of  $\text{B}_4\text{C}$ – $\text{TiB}_2$  composite prepared by a crucibleless zone melting method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. №485. P. 677–681. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування композитів  $\text{B}_4\text{C}$ – $\text{TiB}_2$ , досліджено структуру та механічні властивості (*іноземне видання*).

4. Bogomol I., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. Mechanism of nucleation and growth of directionally crystallized alloys of the  $\text{B}_4\text{C}$ – $\text{MeB}_2$  system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. №490. P. 557–561. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування композитів, досліджено механізм зародження та росту спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи  $\text{B}_4\text{C}$ – $\text{MeB}_2$  (*іноземне видання*).

5. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Нестеренко Ю.В. Зміцнення спрямовано армованих композитів в умовах високих температур. *Металознавство та обробка металів*. 2010. № 1. С. 17–23. *Особистий внесок здобувача*: проведене

вирощування композитів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ , досліджено структуру та механічні властивості.

6. Bogomol I., Nishimura T., Vasykiv O., Sakka Y., Loboda P. High-temperature Strength of Directionally Reinforced  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  Composite. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. №505. P. 130–134. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування композитів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ , проаналізовано механізми зміцнення спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів в широкому інтервалі температур (*іноземне видання*).

7. Bogomol I., Nishimura T., Vasykiv O., Sakka Y., Loboda P. High-Temperature Strength of Directionally Solidified  $\text{B}_4\text{C-ZrB}_2$  Composite. *World Journal of Engineering*. 2010. №7. P. 314–320. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування композитів  $\text{B}_4\text{C-ZrB}_2$ , досліджено структуру та механічні властивості в широкому інтервалі температур (*іноземне видання*).

8. Bogomol I., Nishimura T., Nesterenko Yu., Vasykiv O., Sakka Y., Loboda P. The Bending Strength Temperature Dependence of the Directionally Solidified Eutectic  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  Composite. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. №509. P. 6123–6129. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування композитів  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ , досліджено механічні властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів в широкому інтервалі температур (*іноземне видання*).

9. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Єрмоленко Д.Ю. Механізм зміцнення спрямовано армованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  в широкому інтервалі температур. *Металознавство та обробка металів*. 2011. № 2. С. 45–53. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування композитів  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ , проаналізовано механізми зміцнення спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів в широкому інтервалі температур.

10. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Марич М.В. Структура та властивості евтектичного композиту  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ , одержаного електророзрядним спіканням. *Металознавство та обробка металів*. 2011. № 4. С. 35–42. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування композитів  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ , механічне подрібнення, досліджено структуру та механічні характеристики.

- 11.Лобода П.І., Богомол Ю.І., Зима Р.А., Загородня Е.В. Вплив легування алюмінієм на мікроструктуру та мікромеханічні властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ . *Металофізика і новітні технології*. 2011. т. 33. Спецвипуск. С. 343–350. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування легованих композитів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ , досліджено структуру та механічні характеристики (входить до наукометричної бази даних *Scopus*).
- 12.Загородня Е.В., Лобода П.І., Богомол Ю.І., Солодкий Є.В., Зима Р.А. Мікроструктура та механічні властивості евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  одержаного електророзрядним спіканням. *Металофізика і новітні технології*. 2011. т. 33. Спецвипуск. С. 351–360. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування композитів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ , механічне подрібнення, досліджено структуру та механічні характеристики (входить до наукометричної бази даних *Scopus*).
- 13.Лобода П.І., Богомол Ю.І., Єрмакова Д.І. Структура та властивості спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  легованого кремнієм. *Металофізика і новітні технології*. 2011. т. 33. Спецвипуск. С. 361–369. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування легованих композитів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ , досліджено структуру та механічні характеристики (входить до наукометричної бази даних *Scopus*).
- 14.Bogomol I., Grasso S., Nishimura T., Sakka Y., Loboda P., Vasylykiv O. Hard polycrystalline eutectic composite prepared by spark plasma sintering. *Ceramics International*. 2012. №38. P. 3947–3953. *Особистий внесок здобувача*: проведене диспергування композиту  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ , досліджено кінетику структуроутворення та механічні характеристики при кімнатній та високій температурах (іноземне видання).
- 15.Vasylykiv O., Borodianska H., Sakka Y., Bogomol I., Loboda P., Grasso S., Tok A.I.Y., Ma J., Badica P. Light-weight composites obtained by Spark Plasma Sintering: recent progress. *Materials Integration*. 2012. №25. P. 67–74. *Особистий*

внесок здобувача: проведене отримання композитів на основі армованого порошку  $B_4C-TiB_2$  (іноземне видання).

16.Лобода П.І., Богомол Ю.І., Соловійова Т.О. Вплив ультразвуку на структуру і властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів. *Металознавство та обробка металів*. 2012. № 4. С. 23–28. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів в умовах накладання механічних коливань, досліджено структуру та механічні властивості.

17.Bogomol I., Badica P., Shen Y., Nishimura T., Loboda P., Vasylykiv O. Room and high temperature toughening in directionally solidified  $B_4C-TiB_2$  eutectic composites by Si doping. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. №570. P. 94–99. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування легованих композитів  $B_4C-TiB_2$ , досліджено структуроутворення, механічні характеристики та механізми зміцнення при кімнатній та високій температурах (іноземне видання).

18.Dub S.N., Loboda P.I., Bogomol Yu.I., Tolmacheva G.N., Tkach V.N. Mechanical properties of  $HfB_2$  whiskers. *Journal of Superhard Materials*. 2013. №35. P. 234–241. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання композитів  $LaB_6-HfB_2$ , досліджено структуроутворення (входить до наукометричної бази даних Scopus).

19.Лобода П.І., Богомол Ю.І., Соловійова Т.О. Вплив механічних коливань на формування мікроструктури монокристалів та керамічних композитів під час вирощування з розплаву. *Наукові вісті НТУУ „КПІ”*. 2013. №6. С. 65–72. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів в умовах накладання механічних коливань, проаналізовано структуроутворення та механічні властивості.

20.Bogomol I., Borodianska H., Zhao T., Nishimura T., Sakka Y., Loboda P., Vasylykiv O. Dense and tough  $(B_4C-TiB_2)-B_4C$  ‘composite within a composite’ by spark plasma sintering. *Scripta Materialia*. 2014. №71. P. 17–20. *Особистий внесок здобувача*: проведене диспергування композиту  $B_4C-TiB_2$ , одержання порошків з оголеними диборидними включеннями, досліджено структуроутворення,

механічні характеристики та механізми зміцнення при кімнатній та високій температурах (*іноземне видання*).

21. Hasemann G., Bogomol I., Schliephake D., Loboda P.I., Kruger M. Microstructure and creep properties of a near-eutectic directionally solidified multiphase Mo-Si-B alloy. *Intermetallics*. 2014. №48. P. 28–33. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи Mo-Si-B, досліджено структуроутворення (*іноземне видання*).

22. Богомол Ю.І., Лобода П.І., Головенько Я.Б. Структура та властивості квазіпотрійних спрямовано армованих композитів системи  $B_4C-TiB_2-SiC$ . *Металознавство та обробка металів*. 2015. № 2. С. 37–42. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи  $B_4C-TiB_2-SiC$ , проаналізовано структуроутворення та механічні властивості.

23. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Білий О.І. Структура та властивості розпилених порошків евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$ . *Металознавство та обробка металів*. 2015. № 3. С. 46–52. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання армованих порошків евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$ , проаналізовано структуроутворення та властивості.

24. Loboda P.I., Soloviova T.O., Bogomol Yu.I., Remizov D.O., Bilyi O.I. Effect of the Crystallization Kinetic Parameters on the Structure and Properties of a Eutectic Alloy of the  $LaB_6-TiB_2$  System. *Journal of Superhard Materials*. 2015, № 37. P. 394–401. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання спрямовано армованих композитів  $LaB_6-TiB_2$ , досліджено структуроутворення (*входить до наукометричної бази даних Scopus*).

25. Богомол Ю.І., Попович О.І., Хаземан Г., Крюгер М., Лобода П.І. Структура та властивості спрямовано закристалізованого сплаву системи Mo-8,7Si-18B. *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*. 2016. №2. С. 69–76. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано закристалізованого сплаву Mo-8,7Si-18B, досліджено структуроутворення та механічні властивості.

26. Hasemann G., Kaplunenko D., Bogomol I., Kruger M. Near-Eutectic Ternary Mo-Si-B Alloys: Microstructures and Creep Properties. *Journal of Metals*. 2016. №68. P. 2847–2853. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи Mo-Si-B, досліджено структуроутворення (іноземне видання).
27. Dub S.N., Sichkar S.M., Bilous V., Tolmachova G.N., Loboda P.I., Bogomol I., Kysla G.P. Mechanical properties of single crystals of transition metals diborides  $TMB_2$  (TM = Sc, Hf, Zr, Ti). Experiment and theory. *Journal of Superhard Materials*. 2017. №39. P. 308–318. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання композитів  $LaB_6-Me^{IV}B_2$ , досліджено структуроутворення (входить до наукометричної бази даних Scopus).
28. Упатов М.І., Богомол Ю.І., Болбут В.В., Лобода П.І. Вплив перемішування розплаву на структуру та властивості спрямовано закристалізованого сплаву Mo-17,5Si-8B. *Металознавство та обробка металів*. 2018. № 1. С. 22–29. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи Mo-Si-B, досліджено структуру та механічні властивості.
29. Гусарова І.О., Потапов О.М., Солодкий Є.В., Богомол Ю.І. Одержання композиту  $B_4C-TiB_2$  з ізотропною евтектичною мікроструктурою та його властивості. *Порошкова металургія*. 2018. №03/04. С. 108-116. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання композитів системи  $B_4C-TiB_2$ , досліджено структуроутворення, проаналізовано механічні властивості в широкому інтервалі температур (входить до наукометричної бази даних Scopus).

#### Патенти на корисну модель:

30. Спосіб отримання керамічних евтектичних полікристалічних матеріалів методом електророзрядного спікання: пат. 74036 Україна, № u201205104; заявл. 24.04.2012; опубл. 10.10.2012, Бюл. № 19. *Особистий внесок здобувача*:

розроблено спосіб одержання композитів на основі армованих порошків евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{--TiB}_2$ .

31.Спосіб отримання керамічних полікристалічних матеріалів на основі карбіду бору методом електророзрядного спікання: пат. 87076 Україна, № u201307486; заявл. 12.06.2013; опубл. 27.01.2014, Бюл. № 2. *Особистий внесок здобувача*: розроблено спосіб одержання композитів на основі армованих порошків евтектичного сплаву  $\text{B}_4\text{C--TiB}_2$ .

32.Спосіб отримання керамічних евтектичних порошків на основі гексабориду лантану методом відцентрового плазмового розпилення: пат. 99564 Україна, № u201414167; заявл. 30.12.2014; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 11. *Особистий внесок здобувача*: розроблено спосіб одержання армованих порошків евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{--TiB}_2$ .

33.Спосіб отримання керамічних евтектичних порошків на основі карбіду бору методом відцентрового плазмового розпилення: пат. 99563 Україна, № u201414166; заявл. 30.12.2014; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 11. *Особистий внесок здобувача*: розроблено спосіб одержання армованих порошків евтектичного сплаву  $\text{B}_4\text{C--TiB}_2$ .

34.Спосіб отримання керамічного бронематеріалу на основі карбіду бору та дибориду титану: пат. 114502 Україна, № u201609558; заявл. 16.09.2016; опубл. 10.03.2017, Бюл. № 5. *Особистий внесок здобувача*: досліджено вплив технологічних параметрів одержання матеріалу на структуроутворення і фазовий склад композиту  $\text{B}_4\text{C--TiB}_2$ .

#### Доповіді на конференціях:

35.Bogomol I., Nishimura T., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. High-temperature Strength of Directionally Solidified Boride Eutectics. 3rd International Congress on Ceramics. Osaka, Japan. 2010. *Особистий внесок здобувача*: вирощування спрямовано армованих композитів, дослідження структуроутворення та механізмів зміцнення при кімнатній та високій температурах.



- 36.Karpuschewski B., Loboda P., Scheffler M., Emmer T., Schmidt K., Bogomol I., Chaika D. Neue verstärkte eutektische Keramik für Schneidwerkzeuge. Effizienz, Präzision, Qualität, Magdeburger Maschinenbau-Tage, 11. ISBN 978-3-940961-90-7. 2013. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання композитів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  та  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ , досліджено структуроутворення та механічні властивості.
- 37.Kruger M., Hasemann G., Bogomol I., Loboda P. Multiphase Mo-Si-B Alloys Processed by Directional Solidification. *Materials Research Society Symposium Proceeding*. 2013. №1516. P. 1684–1689. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи Mo-Si-B, досліджено структуроутворення.
- 38.Антоненко О.О., Богомол Ю.І. Дослідження властивостей і структури металокерамічних композитів системи  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-Al}$ . XII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів». Київ, Україна. 2019. року С. 183-185. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання композитів та досліджено структуру та властивості.
- 39.Антоненко О.О., Богомол Ю.І. Дослідження властивостей і структури металокерамічних композитів системи  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-Cu}$ . XI Міжнародна науково-технічна конференція «Нові матеріали і технології в машинобудуванні». Київ, Україна. 2019. С. 21. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання композитів та досліджено структуру та властивості.
- 40.Кобилінський Ю.В., Болбут В.В., Богомол Ю.І., Лобода П.І. Вплив термічної обробки на механічні властивості та на внутрішні напруження в спрямовано закристалізованому евтектичному сплаві  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ . VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Нові матеріали і технології в машинобудуванні». 2016. С. 77–78. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування армованих композитів та розрахунок внутрішніх напружень.
- 41.Bogomol I. High-temperature mechanical behaviour of the directionally solidified ceramic eutectics. 4th International Conference on Engineering Technology and

Applied Sciences ICETAS 2019. Kyiv, Ukraine. 2019. P. 76. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано армованих композитів, досліджено структуроутворення, механічні характеристики та механізми зміцнення при кімнатній та високій температурах.

42. Bogomol I. High-temperature mechanical behaviour of the directionally solidified ceramic eutectics. 2019 International Conference on the Cooperation and Integration of Industry, Education, Research, and Application. Nanchang, China. 2019. P. 38–39. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування армованих композитів, досліджено структуроутворення та механічні властивості.

## ЗМІСТ

ВСТУП	29
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	40
РОЗДІЛ 1 СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ СПРЯМОВАНО ЗАКРИСТАЛІЗОВАНИХ ЕВТЕКТИЧНИХ СПЛАВІВ	41
1.1 Основні фізико-хімічні принципи спрямованої кристалізації евтектичних сплавів	41
1.2 Технології одержання спрямовано закристиалізованих евтектичних сплавів (СЗЕС)	51
1.3 Механізм формування структури спрямовано армованих композитів при кристалізації із розплаву	56
1.4 Кристалографічні напрямки росту та границі розділу	63
1.5 Залишкові напруження	64
1.5.1 Експериментальні методи вимірювання залишкових напружень	65
1.5.2 Моделювання залишкових напружень у композиційних матеріалах	66
1.6 Механічні властивості керамічних СЗЕС	66
1.6.1 Механічні властивості при кімнатній температурі	67
1.6.2 Механічні властивості при підвищених температурах	71
1.6.3 Повзучість керамічних СЗЕС	74
1.7 Мікроструктурна та хімічна стабільність	75
1.7.1 Стабільність мікроструктури	75
1.7.2 Окисна та хімічна стійкість	76
1.8 Області застосування СЗЕС	77
1.8.1 Підложки для нанесення тонких плівок	78
1.8.2 Структуровані СЗЕС композити для використання у паливних комірках	78
1.8.3 Оптичні матеріали	80
1.8.4 Електрокераміка	82

1.8.5 Високотемпературні конструкційні матеріали на основі СЗЕС	84
1.9 Фізико-технічні проблеми пов'язані з широким застосуванням СЗЕС і задачі щодо їх вирішення	85
РОЗДІЛ 2 ВПЛИВ ЗОВНІШНІХ МЕХАНІЧНИХ КОЛИВАНЬ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ СПРЯМОВАНО АРМОВАНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК	91
2.1 Отримання спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів в умовах впливу зовнішніх механічних коливань	92
2.2 Дослідження мікроструктури спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів, вирощених в умовах впливу зовнішніх механічних коливань	93
2.3 Дослідження механічних властивостей спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів, вирощених в умовах впливу зовнішніх механічних коливань	103
РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ СПРЯМОВАНО ЗАКРИСТАЛІЗОВАНИХ ЕВТЕКТИЧНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК	107
3.1 Вплив легування кремнієм на мікроструктуру та механічні властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів	109
3.1.1 Структура та властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ легуваних кремнієм	109
3.1.1.1 Аналіз мікроструктури	109
3.1.1.2 Хімічний аналіз	112
3.1.1.3 Механічні властивості	116
3.1.2 Вплив легування кремнієм на мікроструктуру та властивості спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$	124
3.1.2.1 Аналіз мікроструктури	124
3.1.2.2 Хімічний аналіз	128
3.1.2.3 Механічні властивості	132

3.2 Вплив легування алюмінієм на мікроструктуру та механічні властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів	138
3.2.1 Структура та властивості спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ легованого алюмінієм	138
3.2.1.1 Аналіз мікроструктури	138
3.2.1.2 Хімічний аналіз	140
3.2.1.3 Механічні властивості	143
3.2.2 Структура та властивості спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ легованого алюмінієм	145
3.2.2.1 Аналіз мікроструктури	145
3.2.2.2 Хімічний аналіз	146
3.2.2.3 Механічні властивості	150
3.3 Вплив легування вуглецем на мікроструктуру та механічні властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів	153
3.3.1 Аналіз мікроструктури	153
3.3.2 Механічні властивості	157
РОЗДІЛ 4 ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ КВАЗІПОТРІЙНИХ СПРЯМОВАНО АРМОВАНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК	162
4.1 Закономірності формування структури та властивостей квазіпотрійних спрямовано армованих композитів системи $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-SiC}$	162
4.1.1 Дослідження структури і фазового складу спрямовано армованих композитів системи $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-SiC}$	162
4.1.2 Дослідження механічних властивостей спрямовано армованих композитів системи $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-SiC}$	166
4.1.2.1 Дослідження мікромеханічних властивостей	166
4.1.2.2 Дослідження міцності на згин	167
4.2 Закономірності формування структури та властивостей спрямовано армованих композитів системи $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-NbB}_2$	168

4.2.1 Дослідження структури і фазового складу спрямовано армованих композитів системи $V_4C-TiB_2-NbV_2$	170
4.2.2 Дослідження механічних властивостей спрямовано армованих композитів системи $V_4C-TiB_2-NbV_2$	172
4.2.2.1 Дослідження мікромеханічних властивостей	172
4.2.2.2 Дослідження міцності на згин	173
4.3 Закономірності формування структури та властивостей спрямовано армованих композитів системи $Mo-Si-V$	174
4.3.1 Дослідження мікроструктури, фазового та хімічного складу спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву $Mo-17,5Si-8V$	178
4.3.2 Дослідження механічних характеристик спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву системи $Mo-17,5Si-8V$	184
4.3.2.1 Дослідження мікромеханічних характеристик	184
4.3.2.2 Дослідження міцності на трьохточковий згин	185
4.3.2.3 Дослідження на повзучість	188
РОЗДІЛ 5 ОДЕРЖАННЯ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ ЕВТЕКТИЧНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК	193
5.1 Закономірності одержання порошків евтектичних сплавів	194
5.1.1 Одержання порошків евтектичних сплавів методом спрямованої кристалізації	194
5.1.2 Одержання порошків евтектичних сплавів методом розпилення розплавів	199
5.2 Дослідження кінетики компактування порошків евтектичного сплаву $V_4C-TiB_2$ в умовах іскро-плазмового спікання	205
5.2.1 Дослідження мікроструктури і фазового складу	206
5.2.2 Дослідження міцності на згин	214
5.3 Оптимізація процесу одержання компактних виробів з порошків евтектичних сплавів	217
5.3.1 Оптимізація технологічного процесу іскро-плазмового спікання евтектичного сплаву системи $V_4C-TiB_2$	218

5.3.2 Створення модифікованої морфології поверхні частинок евтектичних порошків	220
5.3.3 Одержання композитів на основі модифікованих евтектичних порошків методом іскро-плазмового спікання	225
5.3.3.1 Аналіз мікроструктури та фазового складу	227
5.3.3.2 Мікромеханічні властивості	233
5.3.3.3 Міцність на згин при кімнатній температурі	234
5.3.3.4 Високотемпературна міцність на згин	236
5.3.3.5 Фрактографічні дослідження	237
5.4.5 Механізми зміцнення	243
5.4.5.1 Механізми зміцнення матричної фази $B_4C$	243
5.4.5.2 Механізми зміцнення евтектичних зерен $B_4C-TiB_2$	245
5.4.5.3 Механізми зміцнення композиту $(B_4C-TiB_2)-B_4C$	247
5.4 Одержання полікристалічних композитів на основі евтектичних порошків з додаванням металевих зв'язок	249
5.4.1 Плакування евтектичних порошків	249
5.4.1.1 Дослідження мікроструктури	251
5.4.1.1.1 Структура та фазовий склад композиту $B_4C-TiB_2-Al$	252
5.4.1.1.2 Структура та фазовий склад спеченого композиту $B_4C-TiB_2-Cu$	255
5.4.1.2 Дослідження механічних характеристик	257
РОЗДІЛ 6 МЕХАНІЗМИ ЗМІЦНЕННЯ СПРЯМОВАНО АРМОВАНИХ КОМПОЗИТИВ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК В ШИРОКОМУ ІНТЕРВАЛІ ТЕМПЕРАТУР	263
6.1 Механічна поведінка спрямовано закристилізованих евтектичних сплавів системи $LaB_6-Me^{IV}B_2$ в широкому інтервалі температур	264
6.1.1 Аналіз механізмів зміцнення при кімнатних температурах	269
6.1.2 Дослідження напружено-деформованого стану	271
6.1.2.1 Визначення величини внутрішніх залишкових термічних напружень методом рентгеноструктурного аналізу та моделюванням	272

6.1.2.2 Вплив кінетичних умов кристалізації та кристалографічної орієнтації матричної фази на величину внутрішніх залишкових напружень	275
6.1.3 Аналіз механізмів зміцнення при підвищених температурах	287
6.2 Механічна поведінка спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи $B_4C-Me^{IV}B_2$ в широкому інтервалі температур	306
ВИСНОВКИ	325
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	330
ДОДАТОК А Протокол стендових випробувань гідроциліндра, що обертається	353
ДОДАТОК Б Акт випробувань	355
ДОДАТОК В Акт випробувань	356
ДОДАТОК Г Акт випробувань	357
ДОДАТОК Д Акт натурних випробувань	362
ДОДАТОК Е СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	363



## ВСТУП

**Актуальність теми.** Перспективним принципово новим конструкційним матеріалом може стати кераміка на основі тугоплавких сполук (боридів, карбідів, нітридів, силіцидів та інших) з великою часткою ковалентної складової хімічного зв'язку, яка не виявляє помітної високотемпературної повзучості аж до температур  $0,5-0,8 T_{пл}$ , що значно вище ніж в металевих конструкційних матеріалах. Кераміка має в 1,5-2 рази менші за металеві матеріали коефіцієнти термічного розширення, що дозволило б знизити рівень теплових деформацій конструкційних елементів. Але кераміка крихка і маломіцна, що не дозволяє виготовляти конструкційні елементи малого перерізу. Тому тільки вирішення проблеми підвищення міцності, в'язкості руйнування та жаростійкості кераміки дозволить реалізувати принципово новий рівень температурно-часових, енергетичних та просторово-геометричних характеристик деталей сучасних машин та механізмів. Підвищення міцності таких матеріалів може досягатися за рахунок введення в них пластичної фази, за рахунок збільшення ефективної енергії руйнування шляхом подрібнення зерна, створенням внутрішніх стискаючих напружень на шляху пересування тріщини, армування волокнами, тощо. Із всіх відомих методів зміцнення крихких керамічних матеріалів, тільки армування керамічними волокнами, реалізоване методами спрямованої кристалізації розплавів евтектичних сплавів мультикомпонентних систем, дає змогу підвищити міцність та в'язкість руйнування в 22-25 разів, при збереженні рівня твердості та жорсткості.

На сьогоднішній день чітко показано, що подрібнення структури спрямовано армованих композитів приводить до значного збільшення їх механічних властивостей. Так Орера зі співробітниками одержали спрямовано закристалізований евтектичний сплав системи  $Al_2O_3$ -YAG-YSZ з міжфазною відстанню близько 100 нм і міцністю на згин 4,7 ГПа. При цьому такий же композит з міжфазною відстанню близько 200 нм мав міцність на рівні 2,5 ГПа.

Відомі методи подрібнення структури поділяються на декілька груп: термічні, механічні і хімічні. Термічні методи, які найбільше застосовуються для подрібнення структури евтектичних сплавів, мають певні обмеження пов'язані з використовуваними методиками і обладнанням. Так на сучасному обладнанні можна отримати температурний градієнт до 300-500 K/см. Використання лазерного нагрівання при вирощуванні композитів дозволило досягнути градієнту до 2000 K/см. Проте таким методом можна одержати лише зразки діаметром до 1 мм. Тому перспективним є застосування механічних і хімічних методів подрібнення структури евтектичних сплавів, які не потребують заміни або значної переробки обладнання. Для цього на основі аналізу відомих методів впливу на структурно-геометричні характеристики евтектичних сплавів: кінетичних параметрів процесу вирощування, хімічного складу, природи та кристалографічної орієнтації матричної та армуючої фази, потрібно сформулювати основні вимоги для досягнення максимальних фізико-механічних властивостей спрямовано армованих композиційних матеріалів на основі тугоплавких сполук, дослідити механізми зміцнення спрямовано армованих композитів на основі тугоплавких сполук в широкому інтервалі температур, дослідити вплив легування на формування структури та властивості спрямовано закристалізованих евтектичних композитів на основі тугоплавких сполук, дослідити вплив зовнішніх механічних коливань на структуру та властивості евтектичних сплавів.

Найбільш вагомі результати щодо формування структури та властивостей армованих керамічних матеріалів в умовах спрямованої кристалізації розплавів квазібінарних евтектичних сплавів досягнуті на боридних та оксидних системах науковцями під керівництвом Орданяна С.С., Падерно Ю.Б., Лободи П.І. Орери В., Ашбрука Р.Л., Стубічана В.С., Гото Т., Ваку І. та ін.

Оскільки спрямовано армовані композити мають невеликі розміри і помітну анізотропію властивостей, то їх застосування може бути достатньо обмеженим. Тому у роботі також планується розробити технологію одержання

спечених полікристалічних евтектичних сплавів на основі тугоплавких сполук методами порошкової металургії: спікання та гарячого пресування.

Тому робота, спрямована на вивчення механізмів зародження, росту та формування мікроструктури і фазового складу кристалів із розплавів евтектичних сплавів, механізмів зміцнення армованих композиційних матеріалів з ізотропною та анізотропною мікроструктурою для роботи в екстремальних умовах швидкісного нагрівання-охолодження, ударної взаємодії, циклічного навантаження та агресивного середовища є актуальною.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами**

Дисертаційна робота виконана на кафедрі високотемпературних матеріалів та порошкової металургії КПП ім. Ігоря Сікорського і виконувалася в рамках науково-дослідних робіт: 1. «Фізико-хімічні основи створення нового покоління волокнистих катодних матеріалів з рекордно високими емісійними характеристиками» (державний реєстраційний номер 0108U000668); 2. «Створення фізико-хімічних основ керування ультратонкою структурою квазів'язкої армованої високотемпературної кераміки поліфункціонального застосування» (державний реєстраційний номер 0110U002328); 3. «Створення фізичних основ керування технологічними процесами виготовлення армованих жароміцних металокерамічних матеріалів поліфункціонального застосування» (державний реєстраційний номер 0113U002475); 4. «Розробка технології отримання виробів із армованих керамічних композитів триботехнічного та інструментального призначення» (державний реєстраційний номер 0114U001519); 5. «Розробка технології виготовлення композиційної керамічної, металокерамічної та металополімерокерамічної броні із надміцних надтвердих армованих керамічних матеріалів» (державний реєстраційний номер 0115U002328); 6. «Фізика високотемпературної міцності армованих керамічних матеріалів спеціального, функціонального і біомедичного призначення» (державний реєстраційний номер 0116U003737); міжнародних проектів: 1. українсько-німецького «Високотемпературні матеріали з інтерметалідними

структурами» (державний реєстраційний номер 0113U005333); 2. українсько-румунського «Нові тверді композиційні матеріали на керамічній основі для ріжучого інструменту» (державний реєстраційний номер 0116U006569); У двох з перерахованих проєктів автор був науковим керівником, в інших – відповідальним виконавцем.

**Мета і задачі дослідження.** Метою дисертаційного дослідження було створення фізико-хімічних основ керування структурою та властивостями армованих керамічних матеріалів здатних працювати в екстремальних умовах швидкісного нагрівання-охолодження, ударної взаємодії, циклічного навантаження та агресивного середовища, шляхом встановлення механізмів та керування процесами формування мікроструктури, фазового складу композитів під час кристалізації із розплавів евтектичних сплавів, спікання порошків, та зміцнення армованих композиційних матеріалів з ізотропною та анізотропною мікроструктурою в широкому інтервал температур.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- Вивчити вплив механічних коливань на формування мікроструктури та структурно геометричні характеристики фазових складових під час спрямованої кристалізації квазібінарних евтектичних сплавів на основі тугоплавких сполук.

- Дослідити вплив природи, концентрації легуючих компонентів, теплових та кінетичних параметрів процесу кристалізації із розплаву на формування структури евтектичних сплавів на основі безкисневих тугоплавких сполук.

- Розробити основи технологій диспергування порошків із армованих керамічних матеріалів та їх наступної консолідації в безпористе тверде тіло, яке б мало ізотропну структуру на макрорівні та анізотропну на мікрорівні.

- Дослідити механічну поведінку та встановити механізми зміцнення анізотропних спрямовано закристалізованих та ізотропних спечених армованих композиційних матеріалів в широкому інтервалі температур (20 - 2000 °C).

- Розробити фізико-хімічні (легування та накладання механічних коливань, швидкісне охолодження, відпал) та технологічні принципи керування структурою та фізико-механічними властивостями армованих керамічних та металокерамічних композитів конструкційного, триботехнічного, інструментального призначення та випробувати їх в умовах промислового виробництва; дати рекомендації щодо їх використання у машинобудуванні та інших галузях техніки.

*Об'єкт дослідження* – принципи керування структурою та фізико-механічними властивостями армованих керамічних матеріалів на основі тугоплавких сполук.

*Предмет дослідження* – процеси формування структури, фазового складу, напружено-деформованого стану та механічних властивостей армованих керамічних матеріалів.

**Методи дослідження:** оптична, скануюча, просвічуюча електронна мікроскопія високої роздільної здатності, мікрорентгеноспектральний, рентгеноструктурний аналіз, раманівська спектроскопія, високотемпературні дослідження механічних характеристик, стандартні методики випробувань мікротвердості, тріщиностійкості, міцності на згин та стиснення.

### **Наукова новизна одержаних результатів**

1. Вперше встановлено основні фізико-хімічні закономірності впливу кремнію, алюмінію та вуглецю на структуроутворення під час спрямованої кристалізації розплавів квазібінарних евтектичних сплавів систем  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  та  $\text{B}_4\text{C-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  та їх фізико-механічні властивості. Доведено, що зі збільшенням концентрації кремнію та алюмінію в розплаві зменшується діаметр (до 0,25 мкм) та збільшується кількість диборидних волокон в композитах, що свідчить про переважний вплив концентраційної складової переохолодження розплаву на фронті росту евтектичних сплавів і дозволяє збільшити їх міцність на згин у 1,5-2 рази.

2. Вперше досліджено структуроутворення армованих керамічних композитів під час кристалізації із розплаву з одночасним накладанням механічних коливань. Доведено, що накладання механічних коливань на систему кристал-розплав приводить до інтенсифікації перемішування розплаву, що забезпечує більш рівномірний розподіл волокон диборидної фази за розмірами та у об'ємі, і викликає зміну їх морфології на звивисту, що є ще одним із доказів переважного впливу концентраційної складової переохолодження розплаву на фронті росту евтектичних сплавів і дозволяє збільшити міцність на стиснення композиту  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  в 2 рази до 1530 МПа.
3. Оскільки енергія активації зародження та росту волокон із диборидів в системах  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  та  $\text{B}_4\text{C-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  співпадають по величині, то вперше стверджується, що основний вплив на процес формування структури армованих керамічних матеріалів, що отримуються кристалізацією розплавів квазібінарних евтектичних сплавів, має концентраційна складова мінімального переохолодження, величина якої збільшується по мірі збільшення концентрації компонентів розплаву на фронті кристалізації, зменшення дифузійної рухливості атомів перехідних металів в розплаві, збільшення швидкості кристалізації та зменшення інтенсивності перемішування розплаву поблизу фронту росту кристалу.
4. Вперше встановлені закономірності формування структури і механічних властивостей в інтервалі температур від 20 до 2000 °С квазіпотрійних спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів систем  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-SiC}$  та  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-NbB}_2$ . Встановлено, що введення додаткових структурних компонентів у композити дозволяє довести їх міцність на згин до 370 МПа при 2000 °С, що становить більш ніж 0,9  $T_{\text{пл}}$ .
5. Дослідженнями процесів диспергування розплаву евтектичного складу на краплі розміром 50-500 мкм доведено, що формування мікроструктури композитів із розплаву (мінімальний розмір волокон 0,5 мкм для системи  $\text{B}_4\text{C-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  та 0,3 мкм для системи  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ ) обумовлене, окрім концентраційного переохолодження, швидкістю відведення тепла від фронту

кристалізації та вдвічі більшою теплопровідністю гексаборидної матричної фази в порівнянні з карбідборною.

6. Вперше створені технологічні основи одержання порошків евтектичного складу із армованих керамічних композитів на основі безкисневих тугоплавких сполук шляхом механічного диспергування спрямовано та об'ємно закристалізованих композитів та розплавів евтектичних сплавів. Встановлено, що диспергування розплавів дозволяє отримувати в 2 рази менші за діаметром армуючі волокна і більшу їх кількість внаслідок збільшення інтенсивності теплообміну з газовим середовищем та збільшення швидкості охолодження краплі розплаву. Тобто, диспергування розплаву дозволяє зменшити вплив кінетичної складової мінімального переохолодження розплаву, обумовленого тепловими характеристиками та природою тугоплавких сполук.

7. Вперше розроблено фізико-хімічні основи одержання композиційних армованих порошків з унікальною морфологією поверхні частинок, яка представляє собою виступаючі над поверхнею матричної фази оголені монокристалічні волокна або пластини із диборидів перехідних металів і забезпечує формування в два і більше разів міцніших границь розподілу між матрицею і зміцнюючою фазою в полікристалічних гетерофазних композитах з металевою та керамічною матрицями.

8. Вперше створені об'ємно армовані керамічні матеріали з ізотропною макроструктурою та анізотропною мікроструктурою шляхом іскро-плазмового спікання композиційних армованих порошків евтектичного складу. Встановлено, що мікроструктура таких матеріалів представляє собою полікристалічний матеріал, що складається з хаотично орієнтованих по об'єму пресовки зерен армованого матеріалу, параметри структури яких відповідають параметрам структури вихідних армованих порошків.

9. Вперше встановлені в рамках фізичного експерименту основні механізми зміцнення спечених евтектичних композиційних матеріалів в широкому інтервалі температур. Показано, що подібно до спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів на міцність спечених полікристалічних армованих

композиційних матеріалів впливає пластичність фазових складових та реалізація механізмів зернограничного (на поверхні розділу волокно-матриця) та деформаційного зміцнення. Встановлено, що зміна морфології частинок від звичайної після подрібнення до морфології з оголеними армуючими включеннями дозволяє підняти міцність композитів з керамічною матрицею до 407,2 МПа при 1600 °С.

10. Вперше встановлено взаємозв'язок між механічною поведінкою спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів систем  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  та  $\text{B}_4\text{C-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  в широкому інтервалі температур від 20 до 1600 °С та їх мікроструктурою. Показано, що на механічну міцність при низьких температурах (20-1000 °С) переважно впливає рівень термічних напружень у фазових складових композиту  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  (-440,86 МПа у матриці  $\text{LaB}_6$  і 302,36 МПа у волокнах  $\text{TiB}_2$ ) та  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  (-1087,47 МПа у матриці  $\text{B}_4\text{C}$  і 339,3 МПа у волокнах  $\text{TiB}_2$ ), який визначається їх термомеханічною сумісністю та умовами охолодження матеріалу від температури кристалізації. При високих температурах (1000-1600 °С), з появою мікропластичності у фазових складових і, як наслідок, початку процесів ковзання, на механічну міцність впливає переважно ступінь співпадіння систем проковзування дислокацій матричної та армуючої фази, що є головною причиною в рази менших значень міцності армованого керамічного матеріалу  $\text{B}_4\text{C-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  (240 МПа) з підвищенням температури до 1600 °С, порівняно з  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  (957 МПа).

11. Вперше встановлено можливість реалізації складової деформаційного зміцнення у монокристалічних волокнах диборидів перехідних металів під час інтенсивної високотемпературної пластичної деформації.

### **Практичне значення та реалізація отриманих результатів**

Розроблено нові способи керування структурою та фізико-механічними властивостями спрямовано армованих композиційних матеріалів підвищеної чистоти із заздалегідь заданими кристалографічною орієнтацією,



геометричними розмірами, структурною досконалістю та промислово-прийнятні технології виготовлення:

- високотемпературних конструкційних елементів двигунів космічних літальних апаратів: камера згорання апогейного рідинного двигуна РД840 (КБ «Південне») з металокерамічного композиту на основі молібдену та армованої кераміки на основі карбіду бору;
- конструкційних високотемпературних зносостійких елементів БПЛА: кромки повітрозбірника (КБ «Південне») з армованої кераміки на основі карбіду бору;
- торцевих ущільнень гідросистем високого тиску (ДП «Судмаш») з в'язкої боридної кераміки (Додаток А);
- конструкційних елементів для авіаційної техніки (ДП «Антонов») з металокерамічного композиту на основі титану з евтектичними включеннями  $V_4C-TiB_2$  (Додаток Б);
- ножів для різання паперу і гофрокартону (ТОВ «Понінківська КПФ») з металокерамічного композиту на основі титану з евтектичними включеннями  $V_4C-TiB_2$ : дослідна деталь «гайка» (Додаток В);
- сегментів керамічної композиційної броні з армованої кераміки на основі карбіду бору (Додаток Г).

Керамічні та металокерамічні матеріали, одержані в результаті виконання роботи, можуть широко використовуватися в якості конструкційних, триботехнічних, інструментальних та матеріалів спеціального призначення, що здатні працювати без помітної деградації структури та властивостей аж до температур 1600-2000 °С (Додаток Д).

### **Особистий внесок здобувача**

В дисертаційній роботі узагальнені результати досліджень виконані безпосередньо автором. Матеріал дисертаційної роботи не містять ідей та розробок, що належать співавторам.

### **Апробація результатів роботи**

Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідалися автором (понад 50 доповідей) на наукових форумах, найважливішими із яких є: Міжнародна конференція “Материаловедение тугоплавких соединений: достижения и проблемы”, Київ, 2008 р. 2010 р., 2012 р., 2012 р., 2014 р., 2016р., 2018 р.; Міжнародна конференція „Современные проблемы физики металлов” Київ, 2008 р.; Міжнародна конференція “HighMatTech”, Київ, 2009 р., 2011 р., 2013 р., 2015 р.; Міжнародна конференція „NATO Advanced Research Workshop Use of Textile Composites for Vehicle Safety”, Київ, 2009 р.; Міжнародна конференція “Актуальные проблемы прочности”, Київ, 2009 р.; Міжнародна конференція „3rd International Congress on Ceramics”, Осака (Японія), 2010 р.; Міжнародна конференція „Матеріали для роботи в екстремальних умовах”, Київ, 2008-2018 рр., Міжнародна конференція „IUMRS-ICYRAM”, Сінгапур, 2012 р.; Міжнародна конференція USA-Ukraine workshop "Advanced material for extreme environment”, Київ, 2012 р.; Міжнародна конференція «Порошковая металлургия: её сегодня и завтра» ПМ 2012, Київ, 2012 р.; 4-а Міжнародна Міжнародна конференція «Зброя та безпека», м. Чернігів, 2017; “Weihai-Ukraine Meeting on Marine Science and Technology Achievements”, Вейхай (Китай), 2018, «4th International Conference on Engineering Technology and Applied Sciences ICETAS 2019», Київ, 2019; «2019 International Conference on the Cooperation and Integration of Industry, Education, Research, and Application», Нанчанг (Китай); на лекціях в КПІ ім. Ігоря Сікорського та виставках: „12-а международная выставка „Порошковая металлургия-2009”, Мінськ (Білорусь), 2009 р.; “2011 International Exhibition, B2B Meetings on technology transfer”, Ханчжоу (Китай), 2011 р. та ін.

**Обсяг і структура дисертації.** Дисертаційна робота викладена на 371 сторінці машинописного тексту, складається зі вступу, 6 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та 6 додатків. Обсяг основного тексту дисертації складає 265 сторінок друкованого тексту. Робота ілюстрована 10

таблицями та 175 рисунками. Список використаних джерел містить 217 найменування, з них 52 кирилицею та 165 латиницею.

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

БЗП – безтигельна зонна плавка;

СЗЕС – спрямовано закристалізовані евтектичні сплави;

DSE – directionally solidified eutectics;

СЗЕ – спрямовано закристалізована евтектика;

СУМ – самоузгоджена модель;

КТР – коефіцієнт термічного розширення;

СТЕ – coefficient of thermal expansion;

РФА – рентгено-фазовий аналіз.

## РОЗДІЛ 1

### СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ СПРЯМОВАНО ЗАКРИСТАЛІЗОВАНИХ ЕВТЕКТИЧНИХ СПЛАВІВ

#### 1.1 Основні фізико-хімічні принципи спрямованої кристалізації евтектичних сплавів

Поняття евтектика означає "найбільш легкоплавкий" і використовується, щоб описати ізотермічну оборотну реакцію, в якій рідина розпадається на дві і більше тверді фази під час охолодження [1,2]. У подвійній фазовій діаграмі (рис. 1.1),  $C_E$  – це склад евтектики, яка формується між компонентами А і В. Приклад, що найчастіше приводиться для ідеалізованої евтектичної мікроструктури – це пластини твердих розчинів  $\alpha$  і  $\beta$ , що чередуються. Така структура може утворитися, якщо матеріал евтектичного складу кристалізується в умовах близьких до рівноважних. Пластинчасті структури формуються під час сумісного або кооперативного росту, оскільки дві фази одночасно ростуть з розплаву. Під час сумісного або кооперативного росту,  $\alpha$  фаза відтісняє атоми В, а  $\beta$  фаза відтісняє атоми А. Для будь-якої специфічної швидкості росту, встановлюються поперечні концентраційні градієнти в розплаві на фронті кристалізації, які забезпечують дифузію двох видів атомів, які, в свою чергу, стабілізують встановлену міжфазну відстань [1-4].

Під час неконтрольованої нерівноважної кристалізації евтектики, можуть бути сформовані різні типи мікроструктур. Одна або обидві первинні фази, можуть бути присутніми додатково до очікуваної пластинчастої структури. При неспрямованій кристалізації, фазове вирівнювання обмежується, як правило, малими розмірами індивідуальних (евтектичних) зерен [2]. Регулярна евтектична структура з однією орієнтацією утворюється тільки при великих значеннях відношення довжина/діаметр  $\gg 1$ , які формуються під час спрямованої кристалізації [5-9].

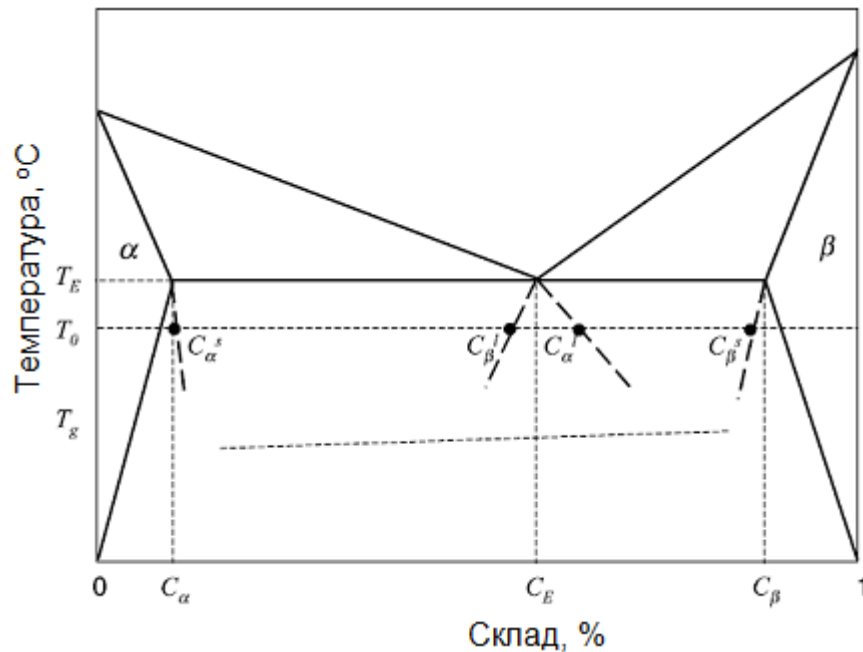


Рисунок 1.1 – Схематична фазова діаграма простого подвійного сплаву, що містить евтектику [9]

Евтектична мікроструктура крім пластинчатої може також бути стержневою або волокнистою. Якщо мінімальна площа поверхні відповідальна за структуру, то стержневу структуру можна очікувати при об'ємній частці армуючої фази  $\leq 1/\pi$  [2,3]. При вищих об'ємних частках армуючої фази, більш вірогідна пластинчата структура, оскільки при цьому утворюється менша площа поверхні [4]. На [рисунку 1.2](#) пунктиром показані певні системи на кривій з волокнистими евтектиками та на горизонталі - пластинчаті евтектики. Така поведінка характерна для металевих та оксидних керамічних евтектичних систем [5]. Проте, картина може бути ускладнена анізотропією поверхневої енергії. Наприклад, специфічне співвідношення кристалографічних орієнтацій може приводити до утворення міжфазної поверхні з нижчою поверхневою енергією і сприяє утворенню пластинчатої структури при нижчих об'ємних частках, ніж продиктованих тільки мінімальною площею поверхні.

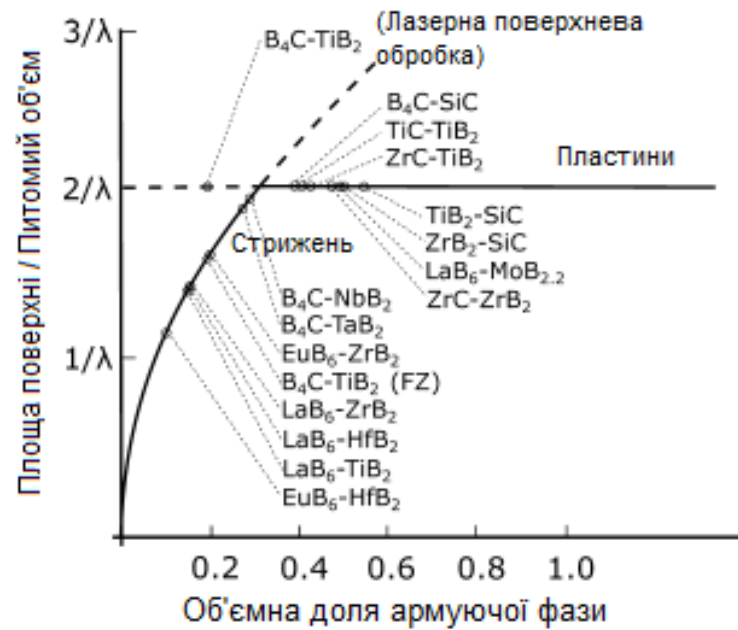


Рисунок 1.2 – Вплив об'ємної долі армуючої фази на перехід від волокнистої евтектики до пластинчастої;  $\lambda$  – відстань між пластинами або волокнами [4]

Повністю регулярна мікроструктура, бажана для спрямовано закристалізованих евтектик, може бути одержана тільки, якщо кристалізація відбувається в умовах плоского фронту кристалізації [2,9]. Тобто, на мікроскопічному рівні, поверхня розділу рідина–тверде тіло повинна просуватися або рости в розплаві як плоска поверхня і дві (або більше) евтектичні фази повинні рости з однаковою швидкістю. Такий процес називається сумісним або кооперативним ростом. Крім того, непервинний або неевтектичний компонент може рости або відходити в розплав попереду цього плоского фронту [9].

Найбільш вірогідна причина порушення плоско-фронтального росту спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів – це "концентраційне переохолодження", тобто переохолодження, яке спричинене локальними виділеннями домішок в розплаві під час переміщення фронту кристалізації [2,6]. Концентраційне переохолодження перешкоджає плоско-фронтальному росту, необхідному для одержання регулярної мікроструктури. Зазвичай, для однокомпонентного матеріалу, який не містить розчинених домішок, не може

бути ніяких виділень і, таким чином, немає концентраційного переохолодження. Тобто, при вирощуванні матеріалів з евтектичним складом концентраційне переохолодження повинно бути відсутнє [7]. Проте на практиці, концентраційне переохолодження потрібно розглядати, оскільки більшість евтектик містять домішки або насправді мають неевтектичний склад.

Якщо розплав перед фронтом кристалізації переохолоджений, то нерівності або опуклості, які на ньому виникають, спричинені тим, що певні області кристалу ростуть швидше, ніж решта частини фронту, тому що вони віддають приховане тепло до переохолодженого розплаву [6]. Збільшення концентраційного переохолодження веде до комірчастого або розгалуженого дендритного росту (рис. 1.3) [9]. Плоско-фронтальний ріст відбувається, коли немає концентраційного переохолодження і на мікроскопічному рівні фронт кристалізації переміщується як плоска поверхня. Ця умова необхідна для одержання рівних, паралельних границь зерен і вирощування регулярних евтектик великих розмірів.

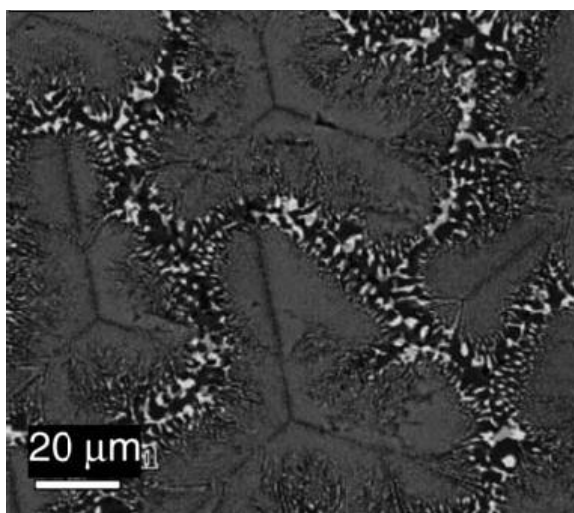


Рисунок 1.3 – Комірчаста мікроструктура СЗЕС  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  [9]

**Рисунок 1.4** [2] показує умови при яких відбувається концентраційне переохолодження, а також вплив на них швидкості вирощування ( $R$ ) і градієнта температури ( $G$ ). На **рисунку 1.4 (а)** приведений найпростіший випадок, в якому може відбутися концентраційне переохолодження – це кристалізація



однофазного розплаву. Такі ж принципи притаманні і для евтектичних сплавів. Оскільки формується тверда фаза - розплав збагачується домішкою.

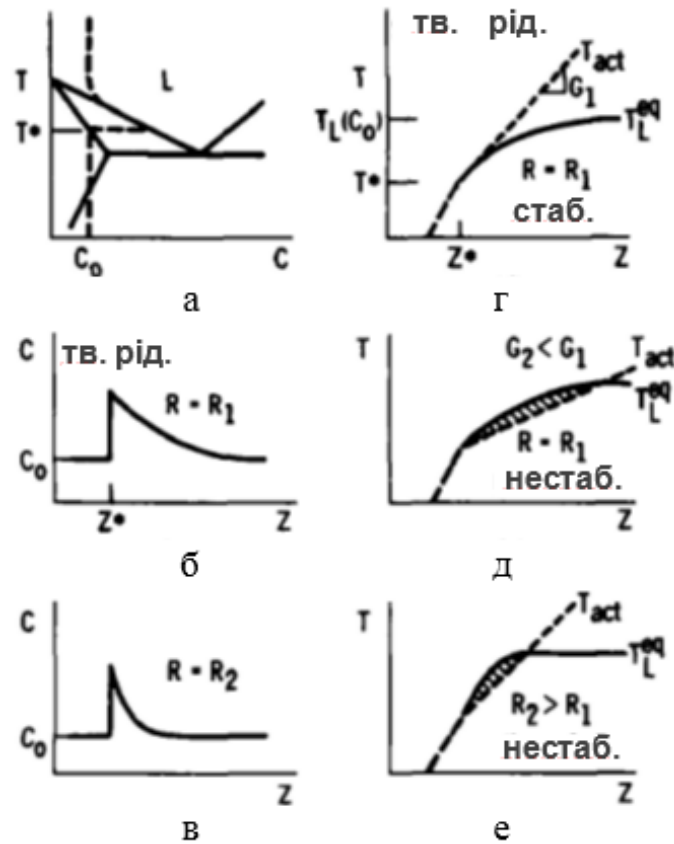


Рисунок 1.4 – Схеми спрямованої кристалізації подвійної системи, що показують (а) фазову діаграму, (б) концентраційний профіль, (в) високошвидкісний профіль, (г) схема температури ліквідусу, (д) конституційний переохолодження, результуючий від низького теплового градієнта, (е) концентраційне переохолодження, викликане високою швидкістю росту.  $T$  - температура,  $C$  - склад,  $R$  – швидкість росту,  $Z$  - відстань,  $Z^*$  - фронт кристалізації,  $T^* = T$  на фронті кристалізації,  $G$  – термічний градієнт  $dT/dZ$  [2]

Схеми на **рисунку 1.4 (б), (с)** показують концентраційний профіль домішки, який створюється перед рухомим фронтом кристалізації зліва направо. Область, в якій концентрація домішки ( $C$ ) відрізняється від об'ємної

концентрації рідини ( $C_o$ ), звужується перед фронтом кристалізації, оскільки швидкість пересування ( $R$ ) фронту кристалізації зростає з  $R_1$  до  $R_2$ . Рівноважна температура кристалізації локально понижається (рис. 1.4 (d), (e), (f)) через більшу локальну концентрацію домішки. Схеми на рисунку 1.4 (d), (e) показують, що для температурного профілю ліквідусу, що одержується з концентраційного профілю, який існує при  $R=R_1$ , концентраційне переохолодження залежить від градієнта температури. Низький градієнт ( $G_2 < G_1$ ) викликає появу області (заштриховано) концентраційного переохолодження, де фактична температура розплаву лежить нижче рівноважної температури кристалізації  $T_L^{eq}$ . Навіть, якщо  $G_1$  достатньо високий, щоб уникнути концентраційного переохолодження при  $R_1$ , вища швидкість ( $R_2$ ) (рис. 1.4(f)) викличе концентраційне переохолодження, тому що вища швидкість  $R_2$  зміщує область вищої концентрації домішки ближче до фронту кристалізації. При цьому фактична температура розплаву біля фронту кристалізації, лежить нижче рівноважної температури кристалізації  $T_L^{eq}$  [2].

Моллард і Флемінгс [7] розробили рівняння, що визначає критерій для плоско-фронтального росту евтектик, тобто відсутність концентраційного переохолодження в подвійних системах, що містять евтектику:

$$G/R = -m(C_E - C_o)/D \quad (1.1)$$

де  $m$  – це нахил ліквідусу,  $C_E$  – евтектичний склад,  $C_o$  початковий склад розплаву (рис. 1.1), і  $D$  коефіцієнт дифузії домішки в розплаві. Рівняння (1.1) можна також виразити як [2]:

$$G/R = k\Delta T \quad (1.2)$$

де  $k$  – це константа, а  $\Delta T$  – це різниця температур між ліквідусом і солідусом, тобто область кристалізації сплаву  $C_o$ .

Співвідношення  $G/R$  (рівняння (1.1) і (1.2)) необхідне для плоско-фронтального росту, називається критичним  $G/R$ . Наприклад, при  $C_E$ ,  $C_E - C_o = 0$  і  $\Delta T = 0$ ; таким чином, критичний  $G/R = 0$ , тобто регулярний ріст евтектики може бути досягнутий з невеликим градієнтом і високими швидкостями росту. З іншого боку, при відхиленні від евтектичного складу, де  $C \neq C_E$ , критичне  $G/R$

зростає і регулярний ріст стає більш ускладненим, потребуючи вищого  $G$  або нижчої  $R$ . Такі ж принципи застосовуються і для багатоконпонентних систем, і для них розроблені подібні вирази [2].

На рисунку 1.5 [7] представлено порівняння теорії і експерименту при прогнозуванні утворення дендритної чи регулярної композиційної структури під час спрямованої кристалізації ряду сплавів Pb-Sn. У складах близьких до  $C_E$  регулярна композиційна структура буде досягтися при найменших співвідношеннях  $G/R$ . Проте, збільшення різниці між  $C_o$  і  $C_E$  вимагає збільшення  $G/R$  для уникнення концентраційного переохолодження і досягнення регулярного росту композиту.

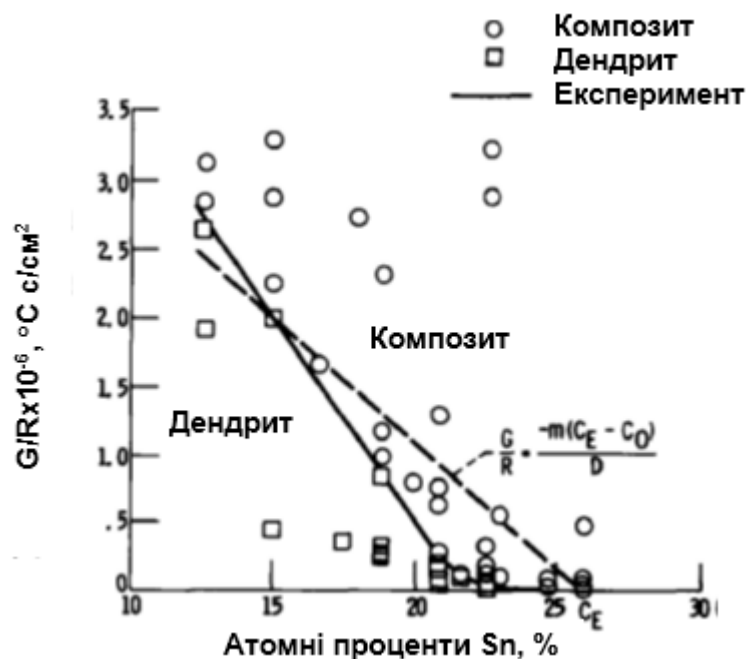


Рисунок 1.5 – Типи структур СЗЕС Pb-Sn як функція  $G/R$  і  $C_o$ . (Суцільна лінія - експериментальна межа між дендритними і регулярними структурами, пунктирна лінія - межа, передбачена критерієм концентраційного переохолодження) [7]

Ще одна необхідна умова для досягнення рівномірності структури у СЗЕС – це необхідність уникнення конвекції під час вирощування [7]. Конвекція може порушити рівноважний концентраційний профіль, що

розвивається в розплаві на фронті кристалізації. При плоско-фронтальній неевтектичній кристалізації, рівноважний склад рідини при контакті з фронтом кристалізації завжди наближається до  $C_E$ . Проте, якщо маса сплаву складу  $C_0$  зберігається під час кристалізації (рис. 1.1), об'ємна частка двох твердих фаз  $\alpha$  і  $\beta$  повинна обов'язково бути відмінною від об'ємних часток закристалізованого сплаву складу  $C_E$ . Тобто збереження маси відбувається завдяки зміні відносної товщини евтектичних пластин.

Зростання  $G/R$  значно впливає на мікроструктуру СЗЕС, тому що зростання  $G$  або зменшення  $R$  зменшує концентраційне переохолодження [2]. Еволюція мікроструктури від випадкового дендритного до регулярного плоско-фронтального росту із збільшенням  $G/R$  показані схематично на рисунку 1.6 для випадку трьохфазного евтектичного сплаву [8]. При низькому  $G/R$ , де концентраційне переохолодження найбільше, зерна твердого тіла можуть бути утворені в розплаві перед фронтом кристалізації. Результат – це випадково орієнтована рівновісна дендритна мікроструктура. Коли  $G/R$  збільшується, структура переходить до регулярної дендритної структури типової для спрямовано закристалізованих суперсплавів, що зараз використовуються для виготовлення лопаток турбін [9]. При подальшому збільшенні  $G/R$ , дендрити втрачають свої гілки формуючи "комірчасту" структуру. Частина структури, яка росте між регулярними дендритами або між регулярними комірками – є регулярною евтектикою. Коли  $G/R$  є достатньо великим, уся структура стає повністю регулярною. При цьому відбувається ріст при плоско-фронтальних умовах без неоднорідностей перед фронтом кристалізації.

Таким чином, робота Молларда і Флемінгса [7] показала, що на практиці спрямовано закристалізовані евтектичні матеріали не обмежені точним евтектичним складом. При виконанні певних критеріїв, плоско-фронтальні умови росту можуть бути досягнуті для матеріалів зі складом далеким від евтектичного. Цими критеріями є: високий температурний градієнт, низька швидкість росту і відсутність конвекції. Оскільки матеріали з неевтектичним складом можуть бути одержані з регулярною структурою, з'являється значна

свобода у регулюванні складу для досягнення бажаних змін, наприклад, щоб збільшити об'ємну частку зміцнюючої фази або покращити властивості матриці [2].

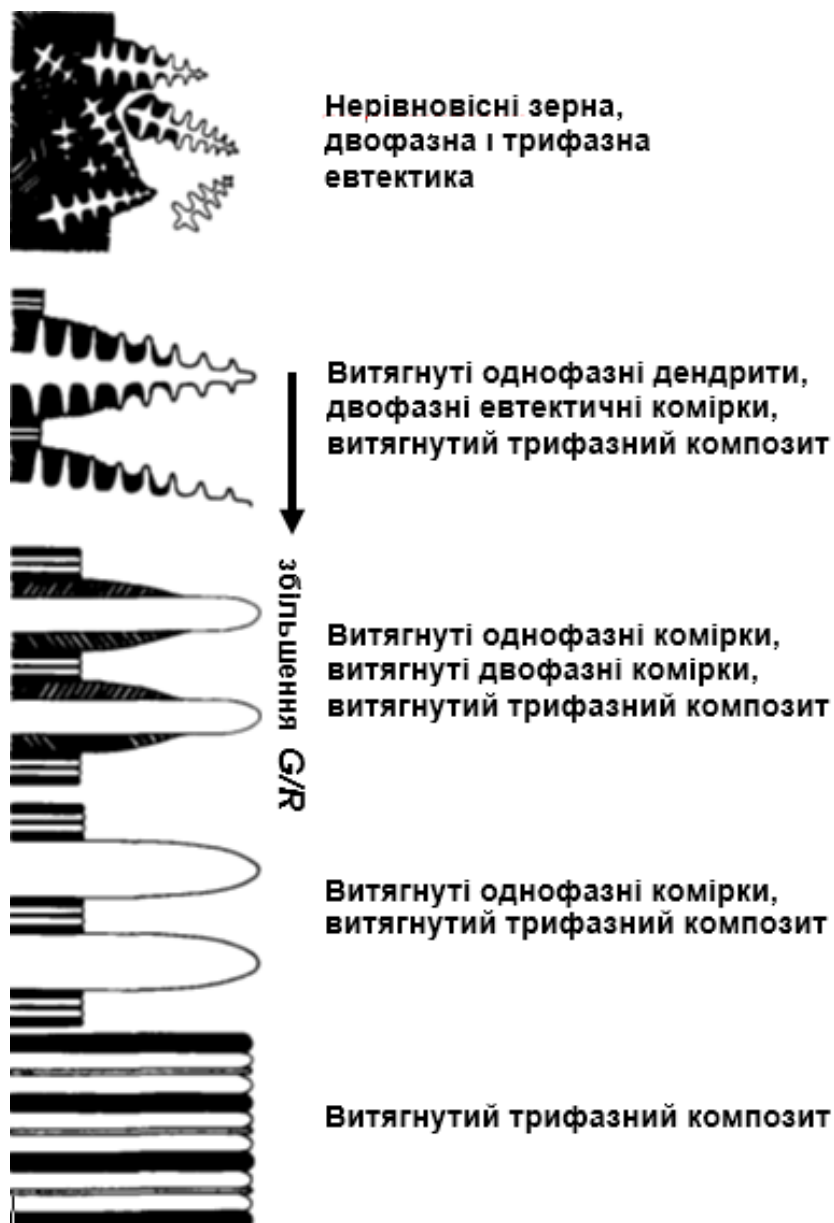


Рисунок 1.6 – Типи мікроструктури одержані для трьохфазних сплавів при збільшенні співвідношення  $G/R$  [2]

Зміна швидкості кристалізації при значеннях вищих критичного співвідношення  $G/R$  також дозволяє регулювати розміри армуючі включень, а також відстань між ними у СЗЕС, що напряму впливає на їх фізико-механічні

властивості [2,4,5,9,10] (рис. 1.7). При підвищенні швидкості кристалізації, час, потрібний для дифузії в зоні розплаву зменшується. Це забезпечується коротшим шляхом дифузії, який приводить до меншої відстані між пластинами або волокнами ( $\lambda$ ). При цьому більшість евтектичних систем підкоряється закону [2,4,5,9-11]:

$$\lambda^2 R = K \quad (1.3)$$

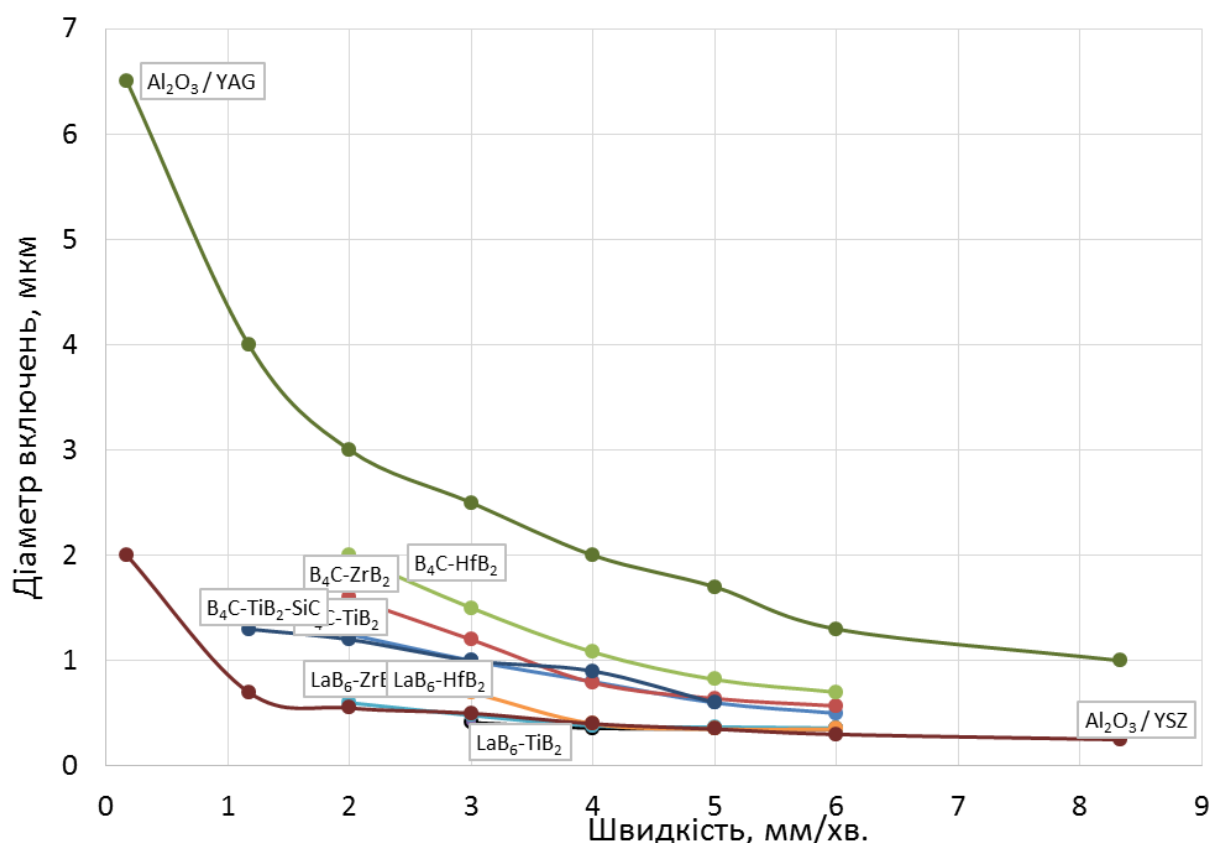


Рисунок 1.7 – Вплив швидкості кристалізації на розмір армуючих включень у керамічних спрямовано закристалізованих евтектичних сплавах

На [рисунку 1.8](#) приведена типова залежність відстані  $\lambda$  від швидкості вирощування  $R^{-1/2}$  для евтектики B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> [4].

Деякі приклади впливу збільшення швидкості росту на мікроструктуру пластинчатих і стержневих керамічних СЗЕС описані в роботі [2]. Так показано, що СЗЕС Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> формується в основному у вигляді пластинчатої

евтектики, але при збільшенні швидкості росту – пластини  $ZrO_2$  прагнуть перетворитися на стержні, що є наслідком збільшення сегрегації домішок на границях евтектичних комірок. Але бувають і протилежні приклади: так при низьких швидкостях росту СЗЕС  $Al_2O_3$ - $UO_2$  формує стержневу евтектику, але при вищих швидкостях росту стержні  $UO_2$  прагнуть сформувати пластинчасту структуру.

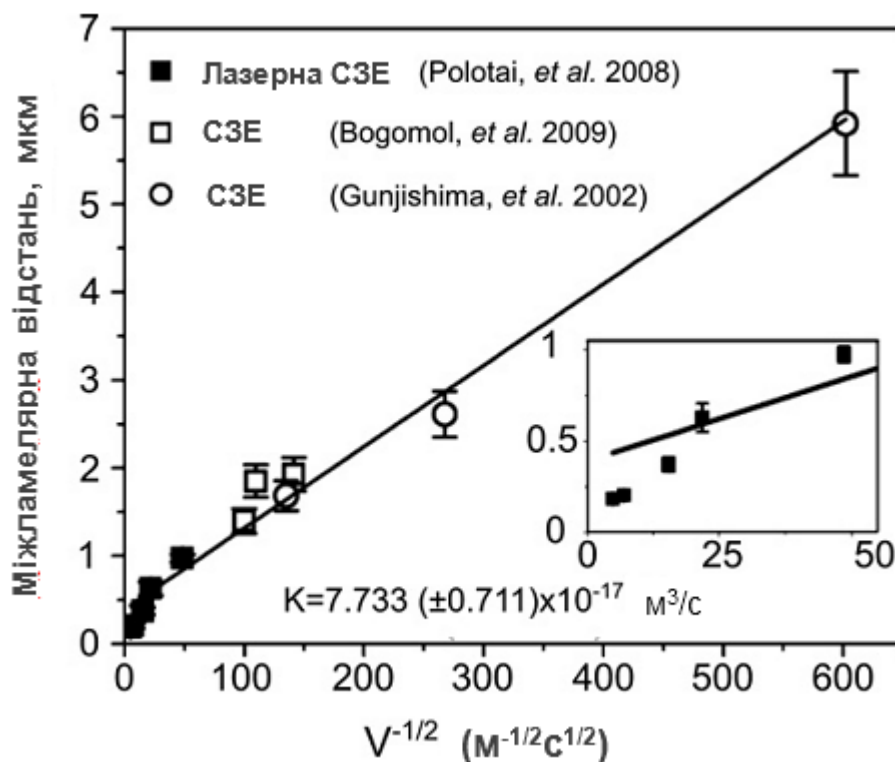


Рисунок 1.8 – Вплив швидкості кристалізації на відстань між пластинами у спрямовано закристалізованому сплаві  $B_4C$ - $TiB_2$  [4]

Зміна морфології евтектичної структури, а саме перехід від пластинчастої структури до стержневої також залежить від кута між напрямком і площиною росту пластин [12]. Так у комірчастій структурі пластинчатих евтектик утворення стержнів найбільш вірогідне саме в тій частині границі комірки, де локальний напрямок росту утворює великий кут з площиною пластин.

## 1.2 Технології одержання спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів (СЗЕС)

В технології виготовлення композиційних матеріалів традиційно застосовуються методи змішування окремо виготовлених армуючої фази в вигляді вусів, дроту і т.п. і матричної фази, подальшого їх пресування і спікання, просочування та інші способи, які не можуть забезпечити рівномірність розташування армуючої фази [10]. Оскільки взаємодія між великою кількістю тугоплавких сполук описується евтектичними діаграмами стану, в яких компоненти характеризуються практично повною відсутністю взаємної розчинності, то можна очікувати значного підвищення міцності при збереженні жаростійкості, якщо виготовляти їх спрямованою кристалізацією евтектичних сплавів з їх розплавів. При цьому також відкривається можливість їх додаткової очистки.

З метою отримання СЗЕС з оптимальною рівномірною структурою і, як наслідок, високими механічними властивостями, в першу чергу потрібно проаналізувати існуючі на сьогоднішній день технології одержання таких матеріалів.

Спрямовано закристалізовані евтектичні сплави на основі керамічних тугоплавких сполук – це високо структуровані композиційні матеріали з щільною і однорідною мікроструктурою, яка визначає їх механічні та функціональні властивості. Основне правило для регулярного однорідного росту евтектик – це збереження мікро- і макроскопічно плоского фронту кристалізації під час вирощування і, таким чином, запобігання виникненню концентраційного переохолодження і дендритного або комірчастого росту. Це в свою чергу вимагає великих температурних градієнтів [2,9]. Ці умови є, по суті, такими ж, як і ті, які необхідні для вирощування монокристалів з розплаву, і, отже, аналогічні підходи використовуються для спрямованої кристалізації керамічних евтектик [2,4,9,10].

Методи кристалізації із розплавів позитивно відрізняються від інших високою продуктивністю, великими розмірами кристалів та можуть успішно застосовуватися в промислових масштабах. Оскільки тугоплавкі сполуки (ТС) –



це хімічно активні речовини при температурах плавлення ( $>2000$  °C), то для отримання кристалів з розплавів, як правило, використовуються безконтейнерні способи – Вернейля, безтигельної зонної плавки (БЗП) і т.п [10].

Серед найперших відомих методів, метод Бріджмена-Стокбаргера підходить для вирощування об'ємних зразків великих розмірів, які обмежені тільки розмірами тигля [9]. Температурні градієнти, які досягаються даним методом, як правило, нижчі за  $10^2$  К/см а, отже, швидкості вирощування повинні бути відносно низькими для того, щоб уникнути комірчастого росту. Як правило це швидкості менші ніж 100 мм/год. В методі Чохральського контейнер для розплаву також необхідний, але відсутній безпосередній контакт між тиглем і матеріалом, що вирощується, оскільки евтектика витягується з ванни розплаву [2,9]. За допомогою цього методу можуть бути вирощені масивні стержні з діаметром до 60 мм.

Більші температурні градієнти, а отже, більш висока швидкість росту, може бути досягнута методами зонної плавки з використанням різних типів нагрівачів. Так застосування лазерного нагрівання дозволяє підвищити температурний градієнт до  $10^4$  К/см [13-17].

В останні роки Демірським Д.М. розроблено одержання керамічних спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів з застосуванням установок для іскро-плазмового спікання [18-22]. Інші методи безтигельної зонної плавки – це вирощування профільних кристалів методом Степанова та вирощування профільованих стрічок методом витягування через філь'єру [23-26]. Термічні напруження, пов'язані з великими осьовими термічними градієнтами також обмежують діаметр зразків одержаних такими методами, хоча вирощені евтектичні кристали можуть бути товщими за монокристалічні завдяки кращим термомеханічним властивостям СЗЕС. Так, наприклад, швидкісна кристалізація дозволяє вирощувати СЗЕС з дуже малими міжфазними відстанями до 100 нм, але при цьому високі теплові навантаження обмежують розміри зразків до декількох мм<sup>3</sup> [27].

Основною умовою вирощування із розплавів структурно та хімічно досконалих кристалів є висока стабільність теплових умов на фронті кристалізації [2,4,9,10]. Стабільність теплових умов визначається видом нагріву (індукційний, лазерний, електронно-променевий, плазмовий і т.п.), однорідністю та чистотою вихідного матеріалу. БЗП з індукційним нагрівом дозволяє реалізовувати найбільш близькі до рівноважних теплові умови росту кристалу, якщо застосовуються безпористі, однорідні та високочисті циліндричні заготовки [10].

Керамічні тугоплавкі сполуки – це тверді, крихкі речовини, які у вихідному стані отримуються у вигляді порошку, який погано ущільнюється при звичайному пресуванні та спіканні, містить велику кількість домішок по поверхні частинок. Застосування високоенергетичних методів формування (високих температур та тисків компактування) неминуче призводить до додаткового забруднення вихідного матеріалу, переходу поверхневих домішок в об'єм матеріалу частинок [10].

Встановлено, що при спрямованій кристалізації в умовах зонної плавки порошкових матеріалів основним джерелом газових включень в розплав є пориста заготовка [10]. В теорії спрямованої кристалізації достатньо добре вивчені термодинаміка та кінетика явищ утворення, переміщення та вилучення газових включень із об'єму розплаву, їх взаємодія з фронтом росту кристалу і переміщення по об'єму кристала, очистки матеріалу, що кристалізується, від домішок. Для усунення негативного впливу пористості вихідної заготовки на якість кристалу на практиці вихідний матеріал піддають одно або багатократному переплаву, що для тугоплавких сполук є достатньо складним, трудо-, енергомістким та дорогим процесом.

У зв'язку з цим було розроблено принципово новий спосіб вирощування кристалів ТС, який полягає в тому, що БЗП піддаються неспечені порошкові пресовки пористістю 35-50 % так, щоб у процесі плавки перед фронтом плавлення одночасно проходила очистка частинок порошку від домішок та ущільнення пресовки до безпористого стану. Останнє досягається за рахунок

введення у вихідний порошок розчинника домішок з температурою плавлення нижчою ніж температура плавлення тугоплавкої сполуки [10]. Але основні фізико-хімічні принципи цього процесу для великої кількості керамічних матеріалів ще залишаються не з'ясованими, що ускладнює вибір оптимальних кінетичних параметрів зонної плавки порошкового матеріалу.

Одним з новітніх підходів для виготовлення СЗЕС великих розмірів є консолідація евтектичних порошків методами іскроплазмового спікання та гарячого пресування [28, 29]. Дугове плазмове напилення евтектичних порошків також використовується для отримання щільної кераміки з нанометровими параметрами мікроструктури [30, 31].

Існує багато методів для вирощування СЗЕС на основі керамічних тугоплавких сполук, але взаємозв'язок між температурними градієнтами, швидкостями росту і розмірами мікроструктури вводять деякі обмеження на розміри зразків і їх мікроструктурні характеристики [9]. Тому вибір методу вирощування повинен коригуватися у кожному випадку індивідуально в залежності від потреб.

Таким чином, виготовлення нових СЗЕС вимагає детального вивчення особливостей росту кожної евтектичної фази, а також природи міжфазних границь, які відіграють домінуючу роль у формуванні фізико-механічних властивостей композитів. Кристалографічні напрямки евтектичного росту і кристалографічні співвідношення між фазами для багатьох систем уже досить детально вивчені, особливо для оксидних [9]. Евтектичні сплави мають не тільки більш низьку температуру плавлення, ніж їх складові, але і дуже тонку мікроструктуру з бездефектними границями розділу і багатим розмаїттям мікроструктурних морфологій, що визначають їх структурні та функціональні властивості. При дослідженні багатофазних евтектичних матеріалів особливий інтерес становить оцінка однорідності мікроструктури, розмір і форма евтектичних областей, кристалографічні співвідношення між фазами, а також морфологія і характер границь розділу між евтектичними областями.

### 1.3 Механізм формування структури спрямовано армованих композитів при кристалізації із розплаву

Інтерес до спрямовано закристалізованих евтектичних псевдосплавів на основі тугоплавких сполук обумовлений, насамперед, тим, що в природі існує величезна кількість тільки двокомпонентних систем (борид-боридних, борид-карбідних, оксид-оксидних, борид-силіцидних і ін.) [32-34], що мають евтектичний тип діаграм стану і можуть використовуватися для одержання спрямовано армованих керамічних композиційних матеріалів з унікальним комплексом фізико-хімічних властивостей.

Одержання такого класу матеріалів спрямованою кристалізацією евтектичних сплавів систем  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  [35] показало, що армування матриці з крихкої тугоплавкої сполуки волокнами з такої ж по крихкості тугоплавкої сполуки підвищує міцність, термостійкість і твердість керамічних композитів у 22-25 разів при одночасному збільшенні в'язкості руйнування [36].

Висока твердість, міцність і в'язкість руйнування дозволяє використовувати такі матеріали в якості інструментальних поряд із твердосплавними й алмазними.

Крім того, застосування тугоплавких сполук з різним типом хімічного зв'язку відкриває можливість регулювати в широких межах тепло- і електропровідність, в'язкість руйнування, міцність і пластичність композиційних матеріалів і при цьому досягати принципово нового рівня геометричних розмірів керамічних конструкційних елементів ( $0,3 \times 0,3 \times 20 \times 30$  мм) [10], не побоюючись їхнього руйнування в процесі виготовлення й одержання нероз'ємних з'єднань з іншими функціональними матеріалами. У порівнянні з металевими сплавами, за інших рівних умов, керамічні мають більш високі температури початку повзучості (вище  $1600^\circ\text{C}$ ) і можуть використовуватися в термонавантажених пристроях, оскільки забезпечують збереження форми, розмірів і цілісність мініатюрних деталей.

Однак, природа високих фізико-механічних властивостей, і особливо процеси формування структури і властивостей таких матеріалів вивчені недостатньо, що стримує цілеспрямований вибір систем і технологічних режимів одержання високоміцної надтвердої в'язкої кераміки.

Найбільш вивченими в цьому відношенні є спрямовано закристалізовані сплави  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  (Me - Ti, Zr, Hf). У роботі [37] електронографічним аналізом структури сплаву системи  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  показано, що армуючі волокна з дибориду цирконію є монокристалічними і ростуть переважно в напрямку  $\langle 0001 \rangle$ , а поперечний переріз волокна, із приведеним діаметром 0,2-0,8 мкм при довжині 500 мкм, являє собою майже правильний шестикутник. При спільній кристалізації матриці і волокна реалізується принцип орієнтаційної і розмірної відповідності у відношенні борних підградек диборидної і гексаборидної фаз [38]. Неоднорідність армованої структури пояснюється відхиленням хімічного складу вихідного матеріалу від евтектичного. Причому в композитах, у яких диборидні включення формуються на основі взаємних твердих розчинів диборидів металів IV групи періодичної системи елементів, ступінь досконалості структури не так чутлива до малих змін складу композицій, як у випадку індивідуальних диборидів, що пояснюється розширенням областей існування евтектики в багатокомпонентних системах. Зміна міжатомних відстаней як у гексаборидної, так і в диборидної фаз шляхом формування волокон із твердих розчинів боридів d-перехідних металів приводить до зміни морфології евтектичної структури, що формується кристалізацією з розплаву [39].

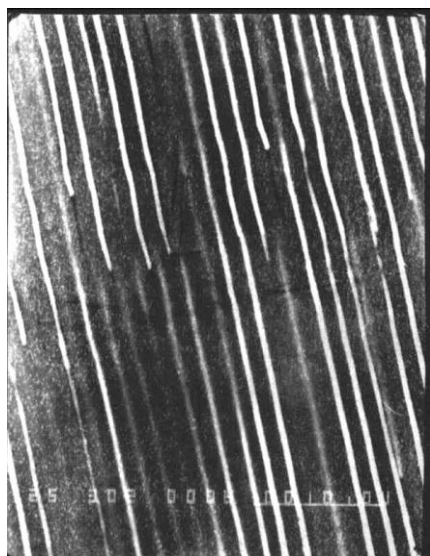
Встановлено також, що з підвищенням швидкості кристалізації з розплаву (переміщення зони розплаву) кількість включень у поперечному напрямку злитка збільшується [39, 40, 41]. Причому кількість включень диборидних фаз збільшується по мірі зростання порядкового номера перехідного металу а, отже, і маси металевого атома, що утворить борид у напрямку  $\text{TiB}_2 > \text{ZrB}_2 > \text{HfB}_2$  за інших рівних умов.

В роботах [33, 42] методами стереологічної мікроскопії показано, що структура спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів  $\text{LaB}_6\text{Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  (Me - Ti, Zr, Hf) являє собою матрицю з  $\text{LaB}_6$  пронизану стержневими включеннями з диборидів перехідних металів. Незалежно від кристалографічного напрямку вирощування матричної фази (рис. 1.9 а) диборидні включення розташовуються так, що між двома сусідніми включеннями, що припиняють кристалізуватися в напрямку росту, завжди виникає пара нових включень, ріст яких тільки починається. Як правило, на початкових етапах росту знову утворені волокна мають конічну загострену форму. Аналогічно змінюється форма кінців волокон, ріст яких припиняється. По мірі збільшення швидкості вирощування зменшується діаметр диборидних включень і збільшується їхня кількість (рис. 1.10). На розмір включень впливає кристалографічна орієнтація матричної фази. Мінімальний розмір включень спостерігається при рості матриці в напрямку  $\langle 111 \rangle$ . Вказані закономірності були підтверджені в роботі [43].

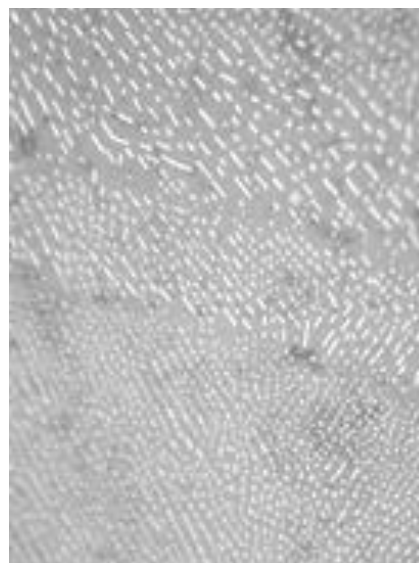
Довжину і діаметр стержнів можна регулювати за рахунок перемішування розплаву (рис. 1.11). Підсилюючи інтенсивність перемішування шляхом обертання заготовки, знижується концентраційне переохолодження і збільшується довжина ділянок спільного росту стержнів і матриці до моменту зародження нових. Іншими словами збільшується довжина стержневих включень при незмінній їхній кількості і діаметрі, або збільшується діаметр при зменшенні кількості включень (рис. 1.10 а, д, е). Таке формування структури композита задовільно пояснюється в рамках концепції мінімального переохолодження [44].

При перемішуванні розплаву шляхом обертання заготовки відносно нерухомого кристала зі швидкістю  $\geq 3 \text{ мм/хв.}$ , в останньому виникають неоднорідності структури – поперечна смугастість, що у повздовжній до напрямку вирощування площині перетину кристала виглядає як поперечні смуги матричної фази вільні від включень  $\text{MeB}_2$  (рис. 1.9 в) [10].

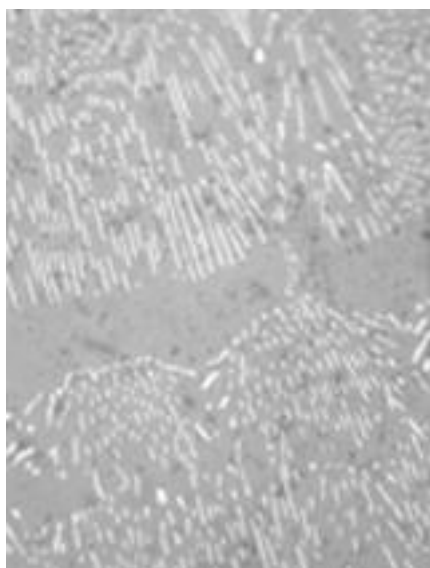




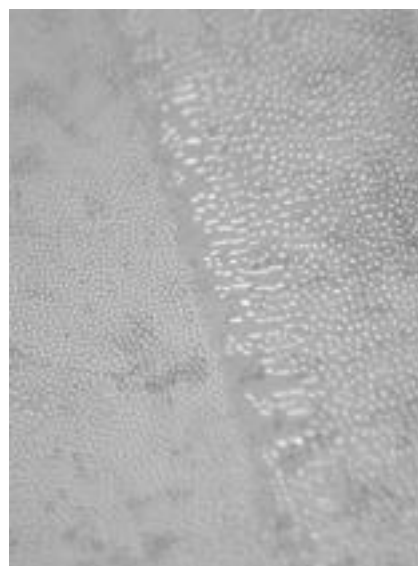
а



б



в



г

Рисунок 1.9 – Мікроструктура повздовжнього (а,в) і поперечного (б,г) перерізів кристалу  $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$  спрямовано закристалізованого зі швидкістю переміщення зони 3 мм/хв (а,б,г), 7 мм/хв. (в) і швидкістю обертання заготовки 6 об/хв. (х1000) [10]

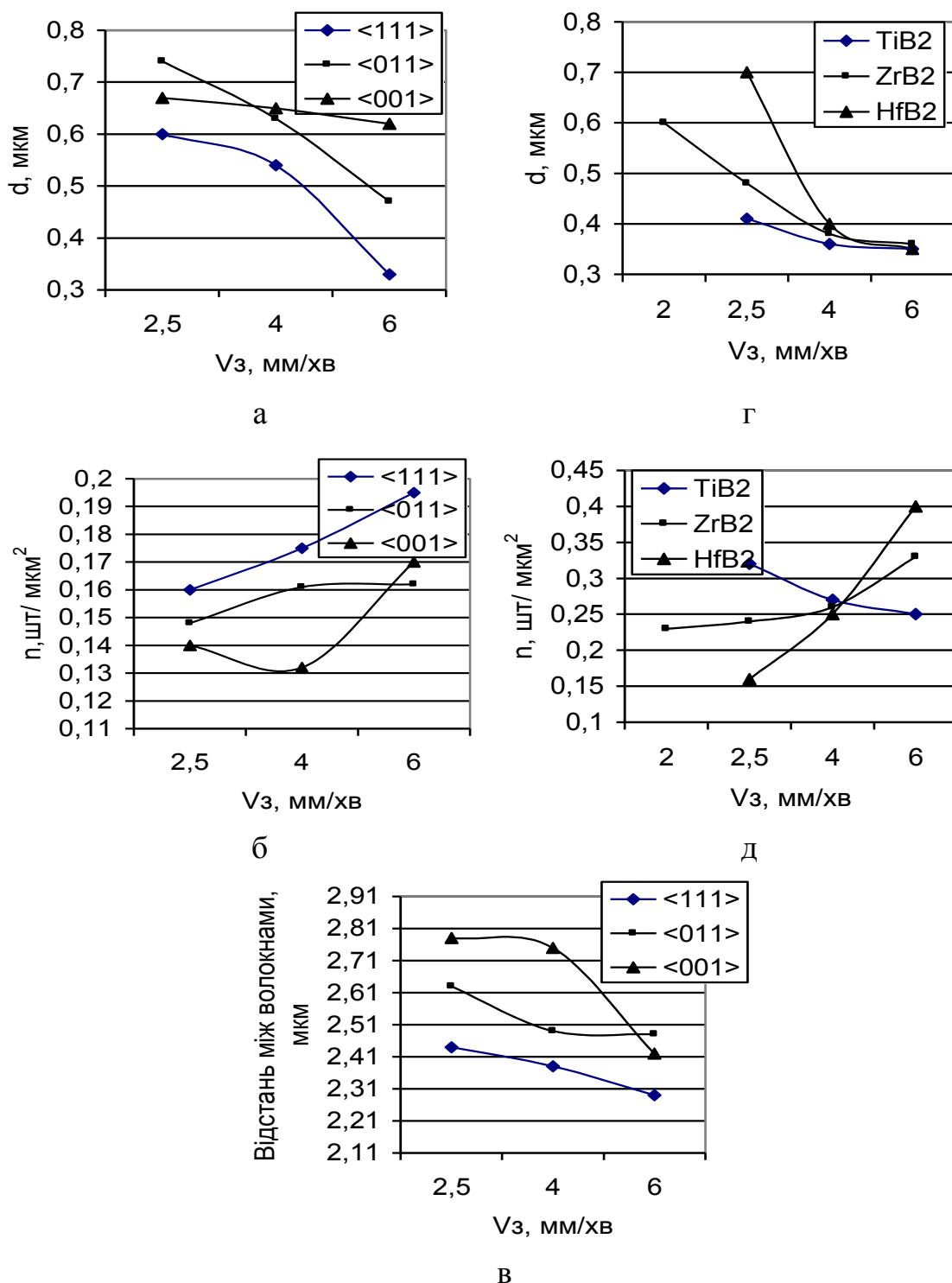


Рисунок 1.10 – Вплив швидкості кристалізації, кристалографічної орієнтації матричної фази і хімічного складу евтектики на середній діаметр (а,г), кількість диборидних волокон (б,д) і відстань між ними (в): а,б,в - система  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$ ,  $V_{\text{об.}}=3$  об./хв; г,д - системи  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{iy}}\text{B}_2$ ,  $V_{\text{об.}}=0$  об./хв. [10]



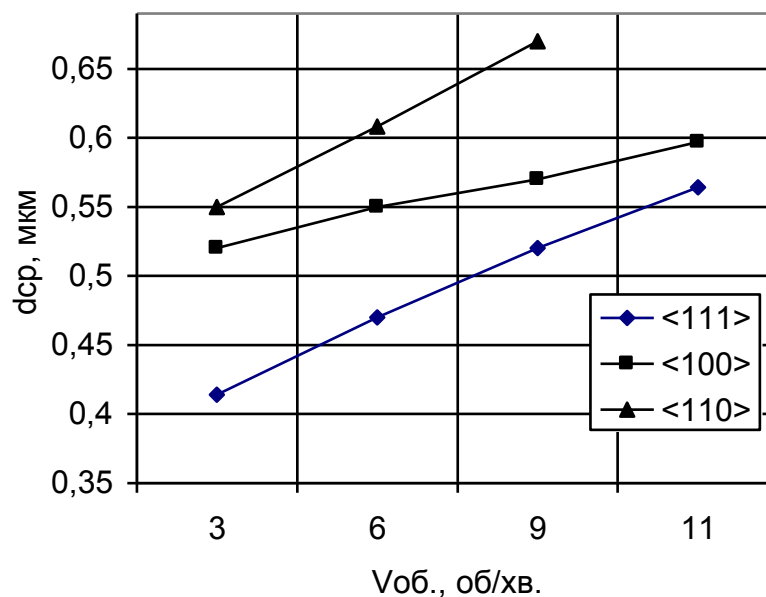


Рисунок 1.11 – Залежність середнього діаметра диборидних включень спрямовано закристалізованого сплаву  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$  від швидкості обертання заготовки в процесі вирощування ( $V_3 = 6 \text{ мм/хв}$ ) [10]

У поперечному перерізі циліндричного злитка такі неоднорідності структури спостерігаються у вигляді вихоровидних смуг (рис. 1.9 б,г), кількість і ширина яких збільшується в напрямку до циліндричної поверхні і практично не спостерігається в центрі зразка [10]. Металографічно показано, що в межах цих смуг істотно змінюється напрямок росту диборидних включень. З нижнього краю однофазної смуги диборидні включення розташовані паралельно фронту кристалізації.

Ріст включень вздовж фронту кристалізації свідчить про різке зниження температурного градієнта і переохолодження в розплаві, що приводить до посилення ролі орієнтаційної складової переохолодження у формуванні структури [10]. Зменшення температурного градієнта і навіть оплавлення

закристалізованої частини злитка на фронті росту пояснюється асиметрією теплового потоку, що створюється індуктором у зоні розплаву. При перемішуванні розплаву перегріті вище температури плавлення шари розплаву стикаються з фронтом кристалізації, приводячи до різкого зменшення переохолодження і, отже, швидкості кристалізації, що викликає зменшення концентрації атомів другої фази в прилягаючому до фронту шарі рідини. Іншими словами, порушується концентраційне переохолодження необхідне для безперервного спільного росту і виникнення нових стержневих включень.

Поновлення росту стержневих включень біля нижнього краю однофазної смуги відбувається після просування фронту кристалізації на деяку відстань [10,40]. Чим більший коефіцієнт дифузії, тим більшу відстань пройде фронт кристалізації до зародження боридної фази. Оскільки розмір атомів перехідних металів збільшується в напрямку  $d_{\text{aTi}} < d_{\text{aZr}} < d_{\text{aHf}}$ , то вважається, що  $D_{\text{Ti}} > D_{\text{Zr}} > D_{\text{Hf}}$ , а тому найбільш широкі ділянки однофазної смугастості і спостерігаються в системі  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ . Після порушення спільного росту перед фронтом руху матричної фази в розплаві формується суцільний прошарок атомів домішок перехідного металу. При зародженні перших центрів кристалізації вони можуть проростати в напрямку найбільшого концентраційного переохолодження, що буде максимальним у шарі, що прилягає безпосередньо до фронту кристалізації. Тим більше, що вздовж фронту кристалізації формується близька до когерентної границя розділу між матрицею і включенням, що потребує мінімального переохолодження для підтримки спільного росту гексаборидної і диборидної фаз. Про те, що причиною формування однофазних смуг є зміна концентрації металевих атомів на фронті кристалізації, обумовлена не концентрацією дибориду у вихідному матеріалі [43], а кінетикою процесу росту, свідчить також наявність аналогічних однофазних смуг у заевтектичних і доевтектичних сплавах вивчених систем. Найбільш часто такого роду дефекти спостерігаються при вирощуванні матриці композиту в напрямках  $\langle 111 \rangle$  і  $\langle 110 \rangle$ . Причому зі збільшенням швидкості руху зони розплаву кількість

поперечних однофазних смуг збільшується. Пояснюється це тепловими умовами, що формуються в кристалі, на фронті кристалізації й у зоні розплаву.

На фронті кристалізації матричної фази концентрація диборидної складової зменшується в напрямку  $\text{HfB}_2 \rightarrow \text{ZrB}_2 \rightarrow \text{TiB}_2$  а товщина дифузійного шару зменшується. Тому і швидкість росту зародка за рахунок дифузії вздовж фронту кристалізації знижується в системі  $\text{LaB}_6$ -  $\text{TiB}_2$ , що і приводить до зменшення кінцевого розміру включень дибориду титану, у порівнянні з двома іншими, при вирощуванні матриці композита в будь-якому кристалографічному напрямку [46].

Таким чином, показано, що формування регулярної структури композитів залежить переважно від стабільності кінетичних параметрів процесу спрямованої кристалізації, а зміна геометричних розмірів і кількості фазових складових задовільно описується на основі принципу мінімального концентраційного переохолодження [10, 44].

Нажаль для більшості систем відсутні дані щодо впливу кінетичних параметрів процесу перекристалізації та природи тугоплавких сполук на структурно геометричні характеристики композитів, що не дозволяє вирощувати кристали з наперед заданими властивостями. Тому встановлення загальних закономірностей формування структури спрямовано закристалізованих сплавів на основі керамічних тугоплавких сполук дозволить поглибити знання щодо механізму зародження та кристалізації евтектичних сплавів, що, в свою чергу, дасть можливість синтезувати композити з підвищеними механічними властивостями.

#### **1.4 Кристалографічні напрямки росту та границі розділу**

Монокристалічні фази в евтектиках найчастіше ростуть переважно вздовж чітко визначених кристалографічних напрямків, які не обов'язково співпадають з напрямками найбільш легкого росту окремих компонентів, але відповідають структурам з мінімальною міжфазною енергією. Фактично

стабільність евтектичних структур, як і більшість їх властивостей, залежить від властивостей границь розділу, оскільки питома міжфазна поверхня в евтектиках є дуже великою [2].

Кристалографічні співвідношення у керамічних евтектичних сплавах повинні відповідати загальним правилам для металевих систем, у яких границі розділу визначаються мінімізацією неспівпадіння параметрів кристалографічних ґраток фазових складових [5, 43]. Основні правила, що розповсюджуються на більшість СЗЕС [47, 48]:

- осі евтектичного росту відповідають чітко визначеним кристалографічним напрямкам і кристалографічним співвідношенням між фазами, які є унікальними для більшості систем .
- ідеально рівні параметри кристалічних ґраток формують найбільш досконалі границі розділу. Інтерфейси зазвичай відповідають найщільнішим атомним площинам фазових компонентів.
- характер росту встановлюється головною фазою.

У формуванні кристалографічних напрямків росту та границь розділу фаз у СЗЕС важливу роль також відіграють параметри вирощування та термомеханічні властивості фазових компонентів, які визначають величину залишкових напружень у евтектичних композитах [9].

### **1.5 Залишкові напруження**

СЗЕС вирощуються з розплаву при дуже високих температурах, і евтектична взаємодія приводить до зародження двох (або більшої кількості) фаз з сильним зв'язком і різними коефіцієнтами термічного розширення (КТР) [4, 9, 10]. Різниця КТР між фазами при охолодженні матеріалу приводить до появи термічних деформацій, які не можуть бути релаксовані, тому що пластична деформація в кераміці обмежена, що спричиняє великі залишкові термічні напруження. Точна оцінка залишкових термічних напружень – це комплексна і

важлива проблема, яка залежить не тільки від різниці КТР, але і від швидкості охолодження від евтектичної температури, морфології евтектичної мікроструктури і розвитку механізмів релаксації напружень. Розтягуючі залишкові напруження можуть приводити до появи мікророзтріскування в матеріалі при охолодженні [5], але їхній вплив не завжди негативний. Так, наприклад, контрольовані залишкові напруження в евтектичних матеріалах можуть використовуватися для збільшення міцності, завдяки зупинці або відхиленню пересування тріщин на границі розділу фаз під час руйнування. У деяких СЗЕС на залишкові напруження також може впливати мартенситне перетворення фаз, яке пов'язане зі зміною об'єму. Для таких матеріалів величину залишкових напружень в кожній фазі можна привести до різних значень, ретельно керуючи кількістю перетвореного компонента, яка залежить від вмісту домішок і їх природи [49, 50].

### 1.5.1 Експериментальні методи вимірювання залишкових напружень

На сьогоднішній день залишкові напруження в СЗЕС визначаються трьома методами: рентгенівської дифракції [50-52], нейтронної дифракції [50] і п'єзоспектроскопією [49, 53-56].

Рентгенівська і нейтронна дифракції – це добре описані методи, які базуються на тому, що залишкові напруження змінюють міжплощинні відстані в кристалічних ґратках фаз. Фактичні міжплощинні відстані у кожній фазі евтектичного композиту можуть бути визначені по кутовому положенню ( $2\theta$ ) відповідних дифракційних піків. Деформації в ґратці можуть бути обчислені як різниця фактичних міжплощинних відстаней і відповідних міжплощинних відстаней у ненапруженій ґратці  $d_0$  [9]. Якщо тензор деформацій відомий, то тензор дійсних напружень може бути обчислений за законом Гука.

Найкритичніше джерело помилок в таких вимірюваннях з'являється при визначенні параметра ненапруженої ґратки в кожній фазі, тому що невеликі помилки в можуть дуже впливати на точність вимірювання деформації. В

роботах [50, 51], при вимірюваннях залишкових напружень в СЗЕ,  $d_0$  був визначений на подрібнених порошках евтектичного матеріалу. Подрібнення матеріалу до порошку ослабляє залишкові напруження, але не гарантує, що вони цілком відсутні. Проте, якщо напруження, визначені в кожній фазі, підкоряються рівнянню балансу рівноваги сил, то можна вважати, що вимірюваний таким чином  $d_0$  і, відповідно, обчислені деформації та напруження, є достатньо точними.

Інформація про напруження та деформації може також бути одержана по зміні положення деяких спектроскопічних ліній (емісія або Раманівські лінії) при дії на матеріал напружень – так званий п'єзо-спектроскопічний ефект [52]. Серед різних п'єзо-спектроскопічних методів, для вимірювання залишкових напружень в оксидних СЗЕС широко застосовується випромінювання легованого хромом сапфіра з використанням оптичного мікродатчика. Ця безконтактна методика є дуже простою, не вимагає ніякої підготовки зразка, має чудову роздільну здатність і забезпечує хорошу точність у вимірюванні залишкових напружень [49, 53-57].

### **1.5.2 Моделювання залишкових напружень у композиційних матеріалах**

Експериментальне вимірювання залишкових напружень часто супроводжують мікромеханічним моделюванням їх поведінки під час охолодження, щоб з'ясувати фактичні механізми (різниця КТР, температура зняття напружень, фазові перетворення, мікророзтріскування і т.п.), що контролюють залишкові напруження, і вплив мікроструктурних факторів (об'ємні частки фаз, їх форма і просторове розміщення) на їх величину. Крім того, точні мікромеханічні моделі можуть надавати орієнтири для дизайну евтектичних структур з оптимізованими залишковими полями напружень для певних застосувань [9].

Класичні мікромеханічні моделі передбачають термомеханічний відгук характерного елементу об'єму матеріалу, який набагато більший, ніж відхилення в мікроструктурі від строгого визначеної об'ємної частки, форми і просторового розміщення різних фаз в матеріалі і їх відповідних конструктивних вирівнювань [58, 59]. Для опису поведінки подвійних СЗЕС найчастіше використовуються два підходи: Морі-Танаки [60, 61] і самоузгоджені (незалежні) моделі [62]. Також описані розширення цих моделей для трьохфазних матеріалів [63-66].

Модель Морі-Танаки краще підходить для різномірних матеріалів з топологією, що характеризується включеннями, диспергованими в безперервній матриці, яка характерна як для волокнистих евтектик, так і для вироджених пластинчатих мікроструктур, сформованих дисперсуванням нерегулярних пластинок однієї евтектичної фази у фазу з вищою об'ємною часткою [60, 61].

Самоузгоджений метод, який був розроблений для обчислення ефективних пружних властивостей полікристалічних твердих тіл, особливо добре підходить, коли різні фази формують взаємопроникаючий каркас, що характерно для багатьох СЗЕ оксидів з мікроструктурою литої сталі [9]. Припускається, що обидві фази в композиті вбудовані в ефективне середовище, властивості якого точно такі ж, як визначені для даного композиту.

Як модель Морі-Танаки, так і самоузгоджена модель можуть використовуватися для визначення залишкових напружень, що генеруються при охолодженні в СЗЕ, по відомих пружним константам кожного кристала, їх об'ємній частці і формі евтектичних областей. Крім того, необхідний параметр – це температура «зняття напружень», нижче якої починається накопичення пружних напружень [4, 9]. Пружні деформації, що генеруються різницею КТР вище цієї температури, згладжуються пластичною деформацією однієї (або двох) фаз. Наближене значення цієї температури може бути оцінене по мінімальній температурі, необхідній для активізації систем ковзання в евтектичних кристалах, або з експериментальних даних по залишковим

напруженням вздовж одного напрямку в одній фазі. Слід зазначити, що такий підхід може бути застосований і для аналізу залишкових напружень, індукованих поліморфними перетвореннями при охолодженні або нагріванні [49, 53]. Об'ємна деформація в одній з фаз, викликана поліморфним перетворенням, математично рівноцінна тепловій деформації і може бути додана до термічних деформацій при розрахунку.

## **1.6 Механічні властивості керамічних СЗЕС**

Розробка нових методів одержання та досліджень приводить до значного підвищення механічних властивостей СЗЕС і, як наслідок, були одержані нові керамічні матеріали з оптимізованими мікроструктурами конструкційного і високотемпературного призначення. Зокрема, міцність СЗЕС у деяких оксидних і боридних системах, у яких одержані субмікронні міжфазні відстані, може досягати 1,5 - 2 ГПа при температурі навколишнього середовища, причому така міцність може зберігатись до майже 1900 К [9]. Проте найвищого зміцнення вдалося досягнути на СЗЕС потрібної системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--YAG--YSZ}$  [67]. Міцність на згин при кімнатній температурі таких композитів склала 4,7 ГПа.

Механічні властивості СЗЕС на основі керамічних тугоплавких сполук продиктовані особливостями атомного зв'язку та евтектичної мікроструктури.

Ковалентний і іонний зв'язок сприяють тому, що кераміка має високу твердість, модуль пружності і температуру плавлення. При цьому вона має підвищену крихкість, а пластична деформація у неї активується лише при температурах близьких до температури плавлення.

Спрямовано закристалізовані евтектичні мікроструктури утворюються дисперсією двох (або більшої кількості) добре орієнтованих монокристалічних фаз, які розділені міцними бездефектними границями розділу. Розмір дефектів, які контролюють механічні властивості, пов'язаний з розміром і морфологією фаз в мікроструктурі, термопружними залишковими напруженнями і границями розділу фаз, які впливають на розповсюдження тріщин під час руйнування,



приводячи в певних випадках до їх блокування та відхилення, подібно до спечених керамічних композитів [9].

### 1.6.1 Механічні властивості при кімнатній температурі

Механічна поведінка керамічних СЗЕС при температурі навколишнього середовища аналогічна поведінці високомодульних крихких матеріалів з низькою тріщиностійкістю і контролюється наявністю дефектів у матеріалі, які виступають в якості концентраторів напружень і призводять до зародження тріщин [9]. Розмір і форма цих тріщин в основному залежить від умов обробки та неоднорідностей мікроструктури. Однак ці дефекти можуть бути усунені шляхом вдосконалення технологій одержання та обробки матеріалів.

Вплив швидкості вирощування на міцність керамічних СЗЕС досліджувався у багатьох роботах [9, 10, 67]. Як вказувалось вище, у більшості евтектичних систем підвищення швидкості вирощування приводить до зменшення міжфазних відстаней (рис. 1.7, 1.8). Також показано, що міцність евтектичних сплавів пропорційна  $1/\sqrt{\lambda}$ , що вказує на те, що величина критичних дефектів, що відповідальні за крихке руйнування, залежить від розміру евтектичних областей  $\lambda$ . Фактично, якщо критичні дефекти апроксимувати до тріщин з радіусом  $\lambda$ , то міцність евтектичних сплавів  $\sigma$  буде дорівнювати (згідно механіки руйнування) [9, 67]:

$$\sigma = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{K_{1c}}{\sqrt{\lambda}}, \quad (1.7)$$

де  $K_{1c}$  – тріщиностійкість [9].

Таким чином, підвищення міцності керамічних СЗЕС пов'язане з підвищенням в'язкості або зменшенням розміру дефектів, що зазвичай пов'язується зі зменшенням характерних розмірів евтектичної мікроструктури.

Зменшення товщини евтектичних складових також може бути досягнуто шляхом додавання третьої фази з утворенням потрібних евтектичних композитів [67]. Так було показано, що квазіпотрійний СЗЕС  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--YAG--YSZ}$

має більш ніж в два рази вищу міцність (рис. 1.12) при кімнатній температурі, ніж квазібінарний  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –YAG вирощений при тих же умовах [68, 69]. Тобто розмір дефектів для подвійної евтектики  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –YAG контролювався величиною міжфазної відстані. Однак така поведінка не завжди справедлива для всіх керамічних СЗЕС – межа міцності на згин деяких з них не залежить від швидкості кристалізації [11].

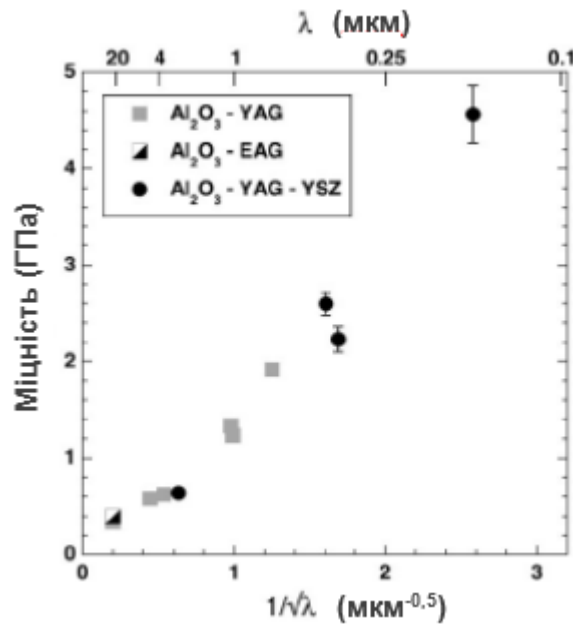


Рисунок 1.12 – Вплив між фазної відстані на міцність на згин СЗЕС на основі  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [67]

Не менш важливим при розгляді механічних властивостей є дослідження механізмів зміцнення, які працюють у таких матеріалах. Аналіз літературних джерел за даною тематикою показав, що основними механізмами зміцнення для керамічних СЗЕС при кімнатних температурах є механізми розгалуження і блокування тріщин [9, 67].

Так розгалуження тріщин в армованих волокнами керамічних матеріалах досягається за рахунок зменшеної міцності границь розділу волокно-матриця або шляхом введення прошарків з низькою в'язкістю [69]. У випадку керамічних СЗЕС тріщиностійкість однофазних керамічних шарів є не високою, і це дозволяє реалізувати механізм розгалуження тріщин. З іншого боку,

термічні залишкові напруження, викликані різницею у тепловому розширенні фазових складових спрямовано армованих композитів можуть бути використані для підвищення в'язкості шляхом розгалуження і блокування тріщин [9].

### 1.6.2 Механічні властивості при підвищених температурах

Однією з найважливіших переваг керамічних СЗЕС перед іншими матеріалами – є збереження їх міцності до температур близьких до температури плавлення. Основною причиною високотемпературної міцності спрямовано закристалізованих композитів у різноманітних літературних джерелах називають міцні бездефектні границі розділу у евтектиках [2, 5, 9].

Зазвичай у спечених полікристалічних керамічних матеріалах на границях зерен присутня склоподібна фаза (рис. 1.13), і високотемпературна деформація відбувається по механізму міжзеренного ковзання [2, 71, 72]. Зовсім інший механізм високотемпературної деформації спостерігається для керамічних СЗЕС, а саме дислокаційний механізм, що підтверджується мікроструктурним аналізом (рис. 1.14) [71].

Відмінність у механічній поведінці спечених та спрямовано закристалізованих керамічних матеріалів при високій температурі можна також спостерігати на діаграмах навантаження (рис. 1.15). Спечений керамічний матеріал веде себе подібно до металевого, з мінімальною ділянкою пружної деформації, що вказує на превалюючий вплив міжзеренного ковзання внаслідок підвищеної дефектності границь зерен. І навпаки, для керамічних СЗЕС характерна чітка протяжна ділянка пружної деформації, після закінчення якої починається або пластична деформація (рис. 1.15 (а)) або крихке руйнування (рис. 1.15 (б)), якщо енергія активації руху дислокацій у матеріалі не була досягнута при даній температурі випробувань. Як результат, наприклад, міцність евтектичного сплаву  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--YAG}$  отриманого гарячим пресуванням швидко знижується при температурах вищих 800-1000 °С за рахунок активації пластичної течії склоподібної фази на границях зерен [72, 73]. При цьому СЗЕС

$\text{Al}_2\text{O}_3$ –YAG зберігає міцність аж до температур близьких до температури плавлення завдяки бездефектним міжфазним границям, а також активації мікропластичної деформації по дислокаційному механізму (рис. 1.14).

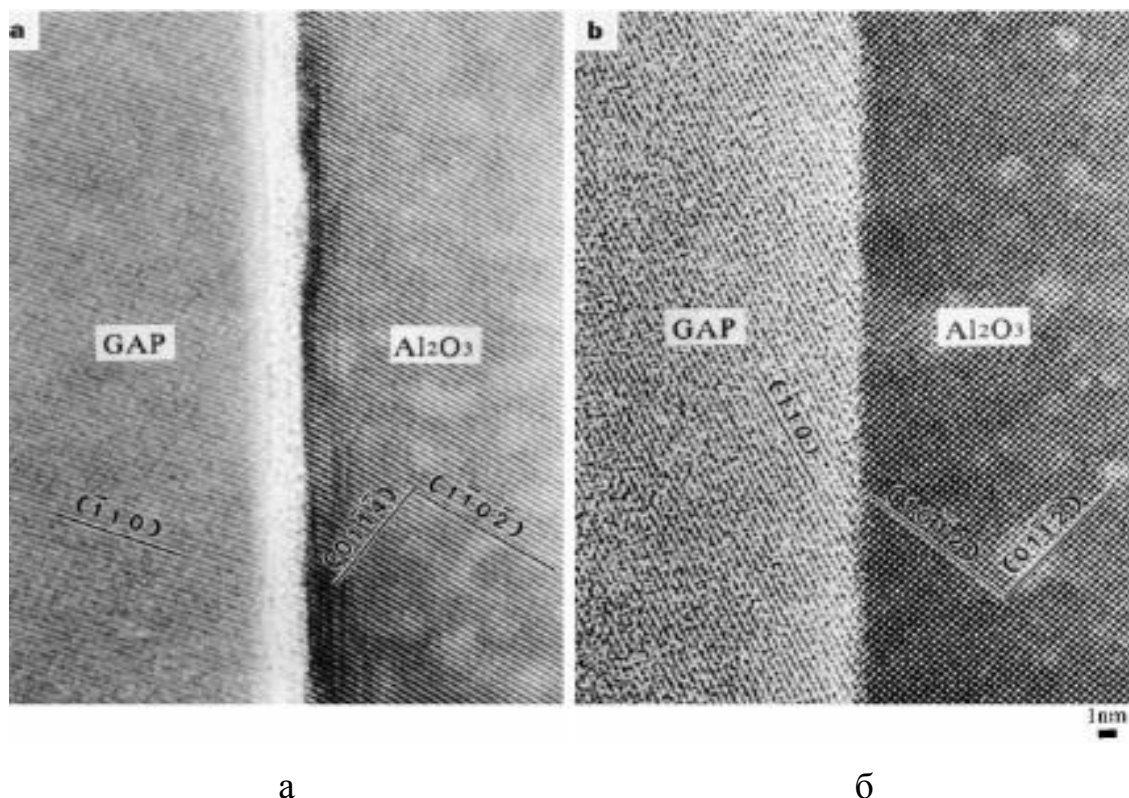


Рисунок 1.13 – Мікроструктура міжфазних границь спеченого (а) та СЗЕС  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –YAG (б) [71]

Також в роботі [9] вказується на можливість міжфазних границь у керамічних СЗЕС виступати в якості перешкод для руху дислокацій і, таким чином, впливати на стійкість до високотемпературної пластичної деформації.

Подібно до кімнатної температури, максимальна високотемпературна (до 1200 °C) міцність на згин була також досягнута для квазіпотрійного СЗЕС  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –YAG–YSZ в порівнянні з квазібінарним  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –YAG [68]. Зниження міцності вище 1200 °C було пов'язано з кількома факторами, в тому числі зниженням залишкових термічних напружень, пластичною деформацією  $\text{ZrO}_2$  і

близькістю евтектичної температури ( $1715\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), що сприяє активації дифузійних процесів і, як наслідок, огрубінню евтектичної структури [9].

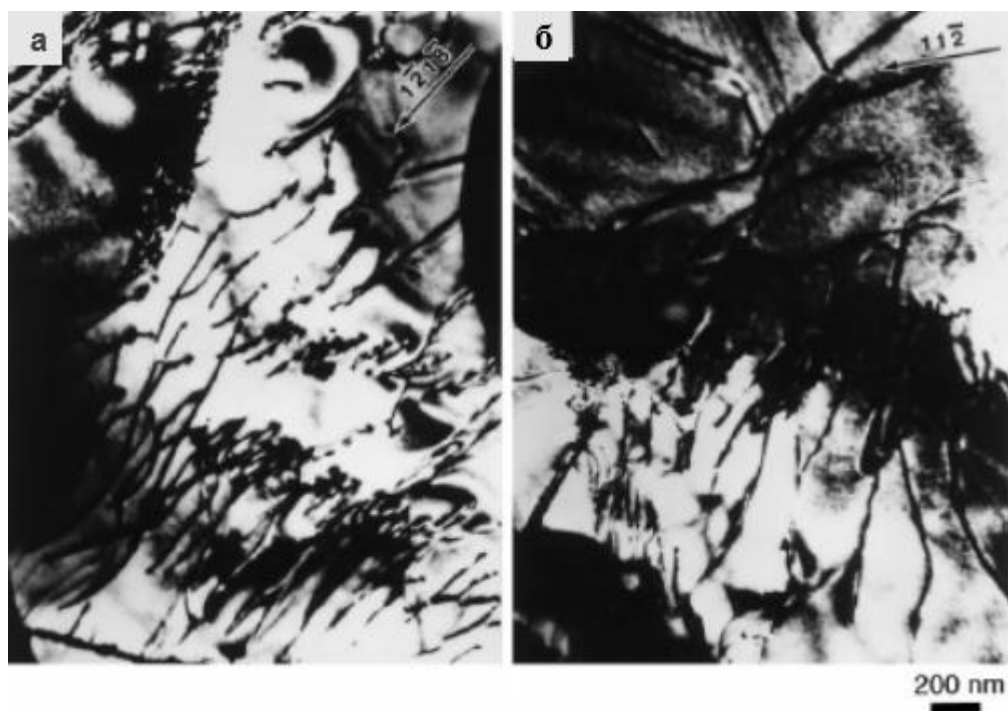


Рисунок 1.14 – Дислокаційна структура (а)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та (б) YAG у СЗЕС  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –YAG [71]

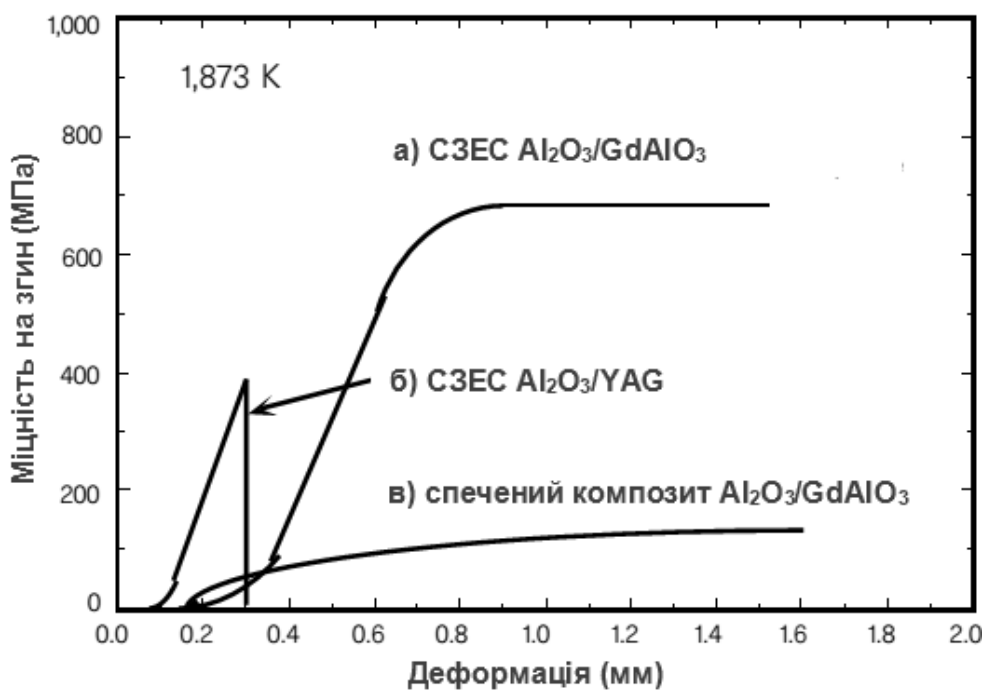


Рисунок 1.15 – Діаграми навантаження СЗЕС (а, б) та спеченого (в) композита при  $1873\text{ K}$  [71]

Для керамічних СЗЕС, як правило, характерна анізотропія механічних властивостей. Так міцність на згин масивних евтектик, виготовлених методом Бріджмена, паралельно осі вирощування була вищою, ніж в перпендикулярному напрямку при випробуваннях від температури навколишнього середовища до 1600-1750 °C [5, 74].

Потрібно також вказати на відносно невелику кількість робіт присвячених механізмам зміцнення керамічних СЗЕС при підвищених температурах взагалі і повну відсутність такої інформації для боридних і карбідних систем, також як і еволюції цих механізмів з підвищенням температури.

### 1.6.3 Повзучість керамічних СЗЕС

Відомо, що опір повзучості у керамічних СЗЕС вищий, ніж у спечених зразках завдяки відсутності склоподібної фази на границях розділу, і деформування проходить в основному за рахунок пластичної деформації в кожній евтектичній фазі, а не на границях розділу [9]. Для керамічних СЗЕС також характерне додаткове зміцнення на міжфазних границях за рахунок наявності спрямованих (ковалентних або іонних) зв'язків між атомами неметалів у матричній і армуючій фазах. Це призводить, наприклад, до наявності електростатичних міжфазних зв'язків у оксидних системах, які зберігають міцність навіть при високих температурах. Подібний ефект спостерігається і для боридних систем, де формується жорсткий борний каркас, заснований на ковалентних зв'язках В-В у матриці і армуючій фазі. За відсутності ковзання на міжфазних границях, сумісність деформації між евтектичними фазами є обов'язковою, і загальна швидкість деформації контролюється евтектичною морфологією і опором повзучості обох фаз [2].

Опір повзучості керамічних СЗЕС вивчався в основному на оксидних системах [9, 72, 75, 76]. Як показано на прикладі евтектики  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YSZ поведінка при повзучості у ній контролюється безперервною фазою  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , опір



повзучості якого є сильно анізотропним: максимальним вздовж осі  $c$  і зниженим на кілька порядків при навантаженні всього на  $15^\circ$  відмінному від цієї осі. Фаза YSZ грає вторинну роль, оскільки вона залишається в стані спокою або піддається навантаженню-релаксації під час деформування матричної фази  $Al_2O_3$ . Тим не менш наявність YSZ ефективно посилює зміцнюючий ефект в порівнянні з монокристалічним  $Al_2O_3$  [9].

Деформація повзучості СЗЕС  $Al_2O_3$ -YAG диктується його мікроструктурою, що складається з взаємопроникної мережі каркасів обох фаз [9]. Це створює рівномірний напружено деформаційний стан у такому композиті. Оскільки YAG знаходиться серед оксидів з найвищим опором повзучості і його поведінка досить ізотропна [74, 77], опір повзучості СЗЕС  $Al_2O_3$ -YAG є вищим, ніж у більшості індивідуальних оксидів. Крім того, опір повзучості СЗЕС  $Al_2O_3$ -YAG при  $1600^\circ C$  на декілька порядків вищий, ніж у полікристалічних спечених матеріалів такого ж евтектичного складу [72, 77].

Дослідження повзучості СЗЕС  $Al_2O_3$ -YAG і  $Al_2O_3$ -GAP в вологому середовищі показали, що ці оксиди є перспективними як структурні компоненти для деталей газотурбінних двигунів [78].

## 1.7 Мікроструктурна та хімічна стабільність

Мікроструктури керамічних СЗЕС показують обмежену схильність до огрубіння навіть при наближенні до температури плавлення та підвищену хімічну стабільність у агресивних середовищах [9, 36]. Тому такі матеріали є перспективними з точки зору застосування їх в якості високотемпературних конструкційних матеріалів [79]. Наприклад, у якості компонентів газотурбінних двигунів, що працюють при температурах вище  $1000^\circ C$  на протязі тисяч годин в вологому кисневому середовищі.

### 1.7.1 Стабільність мікроструктури

Мікроструктури евтектичних сплавів представляють собою велику область інтерфейсів, які прагнуть до виділення надлишку поверхневої енергії завдяки огрубінню структури, при підвищених температурах, коли підвищується дифузійна активність атомів [9]. Наприклад, у волокнистих евтектиках товщі волокна можуть рости за рахунок тонших за процесом, подібним до механізму росту Оствальда [79].

Дослідження еволюції мікроструктури у СЗЕС при високій температурі показують, що ці матеріали мають виняткову стабільність навіть при температурах, що наближаються до температури плавлення. Така поведінка властива як для оксидних, так і для безкисневих керамічних евтектик. Ваку зі співробітниками [74] не помітив ніякого огрубіння структури після 100 год при 1700 °C у СЗЕС  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GAP}$  одержаних методом Бріджмена. Лобода [36] спостерігав видиме огрубіння структури волокон у СЗЕС  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  ( $\text{Me}^{\text{IV}}$  - Ti, Zr і Hf) тільки при температурах вищих 2000 °C, що складає 0,7-0,8 від температури плавлення цих матеріалів. Однорідна деградація впорядкованої волокнистої структури співвідноситься з моделлю потовщення волокон по механізму росту Освальда, і це пояснює виняткову стабільність мікроструктури у евтектиках, оскільки в початковому стані волокна дуже однорідні в діаметрі [9].

Деякі дослідники також спостерігали неоднорідне або локальне огрубіння структури на поверхні волокон у СЗЕС  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$  [80, 81] і  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YSZ}$  [82]. Вони проявляються, як великі плями на поверхні волокна, що стають джерелами руйнування волокон після довготривалого відпалу. Таке неоднорідне огрубіння структури волокон у евтектиках було зазвичай пов'язане з присутністю домішок.

### 1.7.2 Окисна та хімічна стійкість

Керамічні СЗЕС, особливо оксидні СЗЕС виявляють виняткову стійкість до окислення при підвищених температурах. Наприклад, ніякої зміна ваги не



спостерігалось у СЗЕС  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$  після 1000 год при 1700 °С на повітрі, тоді як форма зразків з  $\text{Si}_3\text{N}_4$  та  $\text{SiC}$  значно змінилася уже після 10-20 год. при таких же умовах за рахунок окислення [74]. Подальші дослідження в системі  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$  не показали ніякої зміни у вазі і об'ємі зразків і після 20 год при 1800 °С в аргоні і сухому повітрі, навіть не дивлячись на те, що температура плавлення евтектики складає 1826 °С. Такі результати задовільно погоджуються з фундаментальними роботами по стабільності компонентів у квазіподвійній системі  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ , які показали, що вони достовірно стійкі в кисневій атмосфері аж до дуже високих температур [83].

Поведінка при окисленні СЗЕС  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  вивчалася Ченом зі співробітниками [84] в температурному інтервалі 912-1223 °С і інтервалі тисків  $1.5 \times 10^4\text{-}7.2 \times 10^4$  Па. Швидкість зміни ваги в температурному інтервалі 912-1094 °С описується рівнянням  $k_p = 9.71 \times 10^{-3} \exp(-31000/RT)$   $\text{мг}^2\text{см}^{-4}\text{хв}^{-1}$ . Вище 1094 °С спостерігалася швидка кінетика окислення з утворенням  $\text{La}_2\text{O}_3$  та  $\text{B}_2\text{O}_3$  у матричній фазі і  $\text{ZrO}_2$  у армуючій фазі.

## 1.8 Області застосування СЗЕС

Виняткова механічна поведінка і хімічна стабільність СЗЕС є головною рушійною силою для сучасних розробок в цій області. Проте, СЗЕС також представляють цікаві можливості як функціональні матеріали. На перший погляд, просте збільшення механічних властивостей, стійкості проти корозії і термічної стабільності, в порівнянні з монокристалами і звичайною керамікою, забезпечує їх використання в якості функціональних матеріалів в пристроях. Проте додатково, їх багатокомпонентний характер – це стимул для пошуку взаємно підсилюючих ефектів, що обумовлені комбінацією різних функціональних властивостей в єдиному матеріалі. Це може бути випадок матеріалів з властивостями, що різко відрізняються, як наприклад феромагнетик і ізолятор, провідник і ізолятор, і т.п. Крім того, унікальна мікроструктура регулярних евтектик, що складається з впорядкованих масивів

чередованих пластин або волокон з чіткими і чистими границями розділу, надає цікаві функціональні властивості.

### **1.8.1 Підложки для нанесення тонких плівок**

Нанесення високоякісних структурованих епітаксціальних тонких плівок займає чільне місце серед цілого ряду нанотехнологій. Періодична мікроструктура представлена в СЗЕС, може використовуватися як шаблон для виробництва високоструктурованих підложок для структурованих тонких плівок [85]. Багато застосувань, пов'язаних з високотемпературними надпровідниками або феромагнітними металами, що показують колосальний магнітоопір, засновані на проведенні штучних з'єднань границь зерен. Наприклад, ефекти слабого переходу і Джозефсона, які проявляються на висококутових границях зерен, можуть використовуватися для виробництва надпровідних квантових інтерфериційних пристроїв з плівками  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [86]. Регулярні бінарні СЗЕС - це монолітні двофазні композити, структуровані або, у формі чередованих паралельних пластин або циліндрів однієї фази, вбудованих в кристалічну матрицю іншої фази. Вони можуть вважатися подібними до бікристалічних підложок, але містять тисячі границь зерен на погонний см замість тільки однієї. СЗЕС також показують дуже чіткі, атомно-масштабні границі розділу, які розділяють фази з різними орієнтаціями, і поверхні підложок з бажаними взаємними орієнтаціями фаз можуть бути одержані порізкою евтектичних зразків вздовж відповідних кристалографічних площин [85, 87]. Плівки, нанесені на такі підложки, відтворили зразок евтектичної поверхні, і, таким чином, можна одержувати плівки з різними конфігураціями двох орієнтацій.

### **1.8.2 Структуровані СЗЕС композити для використання у паливних комірках**

СЗЕС можуть використовуватися як прекурсори при одержанні нових композитів, які, можуть знайти застосування в області гетерогенного каталізу та в технології паливних комірок. Паливні комірки передбачаються як чисте і ефективне альтернативне джерело енергії від згорання пального, а пориста металокераміка Ni/YSZ зазвичай використовується в якості анодів [88, 89] в твердих оксидних паливних комірках (SOFC) (рис. 1.16 а). Стійкість і ефективність матеріалів, а також вартість їх виготовлення – є основними чинниками в цій технології [89]. Встановлено, що ефективність роботи паливних комірок покращується, якщо їх робоча температура є нижчою за 700 °С. Проте, низька іонна провідність більшості електролітичних матеріалів при низьких температурах обмежує товщину електроліту, при одночасній газонепроникності через нього. Крім того, ефективність анодів сильно залежить від їх мікроструктури. Зокрема, довжина і кількість потрібних фазових границь, на яких зустрічаються пальне, іони і електрони, грають критичну роль в роботі анода. Нові анодні технології прагнуть збільшити число пор і частинок Ni при утримуванні хорошої зв'язності необхідної для газу і зарядженого потоку. З іншого боку існує сильна тенденція до агломерації частинок Ni на крупних частинках при робочих температурах. Цей ефект підсилюється при низькій змочуваності між металевим Ni та керамікою YSZ [90, 91]. Укрупнення Ni зменшує кількість потрібних фазових границь і електричну провідність анодів, погіршуючи тривалісну стабільність оксидних паливних комірок під час роботи.

Альтернативою традиційним процесам є нещодавно запропоноване виробництво анодів для твердих оксидних паливних комірок. Початковий крок – це вирощування СЗЕС оксидів NiO/YSZ [92, 93], які представляють впорядковану пластинчасту мікроструктуру з сильно зв'язаними границями фаз [94]. При подальшому відновленні одержується пориста металокераміка Ni/YSZ, у якій металевий Ni залишається добре кристалографічно орієнтованим з фазою YSZ (рис. 1.16 б) [95]. Утворення цих низькоенергетичних границь перешкоджає укрупненню частинок Ni під час роботи комірки. На додачу,

пластинчаста структура сприяє легкому проходженню потоку газу, іонів та електронів. Пориста металокераміка також має КТР близький до фази YSZ, що сприяє термомеханічній інтеграції електроліту.

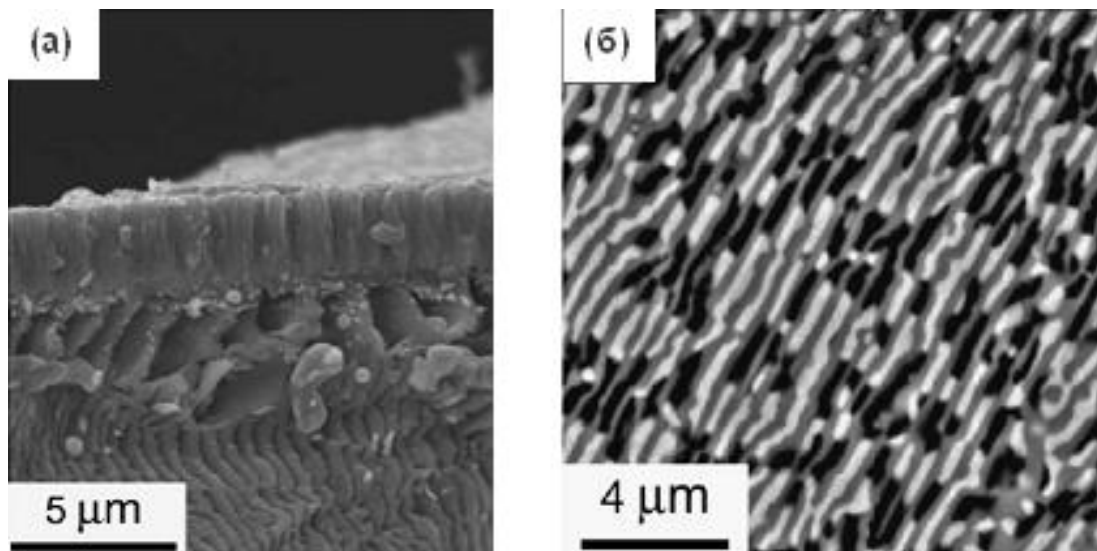


Рисунок 1.16 – Мікроснімок поперечного злому твердої оксидної паливної комірки (SOFC), що показує анодно-електролітну систему (а) та каналні аноди Ni/YSZ для SOFC одержані відновленням NiO/YSZ СЗЕС (б) [9]

Таким чином, металокераміка, одержана з СЗЕС прекурсорів, може стати багатообіцяючим електрохімічним матеріалом завдяки мікроструктурній стабільності і хорошим електрохімічним характеристикам.

На додаток до пористої металокераміки паливних комірок, пориста кераміка, що використовується при виробництві фільтрів, газових турбін, біокераміки, мембран, і т.п. може одержуватися хімічним витравлюванням СЗЕС [96].

### 1.8.3 Оптичні матеріали

Хоча евтектичні структури відомі близько сторіччя, дуже мало робіт по їх оптичних властивостях можна знайти в літературі [2]. Проте, структура

чередованих пластин або циліндрів, вбудованих в матрицю і хороший зв'язок між фазовими складовими є дуже цікавими для розробки оптичних пристроїв. Фактично, ступінчаті профілі і відсутність дефектів ґратки, що характерні евтектичним системам, сприяють зменшенню світлових втрат при їх використанні в якості оптичних хвильоводів, а впорядкована евтектична система є, по суті, монолітним плоским або волокнистим хвильоводом. Додатково, оптично активні іони (іони рідкоземельних або перехідних металів), необхідні для активної оптичної дії, можуть бути легко введені в евтектичні матеріали шляхом введення в вихідні порошки перед вирощуванням кристалу. Домішки повинні бути однорідно розподілені в кожній фазі під час процесу кристалізації завдяки їх відповідним коефіцієнтам розподілу.

Попередні роботи по оптичних властивостях виконувалися декілька десятиліть тому на деяких регулярних волокнистих фторидних евтектиках [97]. Ці матеріали були запропоновані для оптоволоконних модулів або мікроканальних пластинчатих компонентів. Фактично, волокниста евтектика, що складається з діелектричного компонента з високим показником заломлення вбудованого в діелектричну матрицю з нижчим показником заломлення діє як монолітна зв'язка оптичних волокон. Інший варіант - витравити одну з фаз, залишаючи мікроканальну матрицю, яка може наповнюватися рідкою або твердою фазою. І навпаки, матриця може бути хімічно витравлена, залишаючи зв'язку довгих монокристалічних волокон мікронного діаметра, так було зроблено на  $\text{LiF}/\text{NaCl}$  евтектиці (рис. 1.17) [98]. Подібна методика використовувалася при одержанні монокристалічних волокон шпінелі зі СЗЕ  $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  [99]. Крім того, використання евтектичних сумішей для одержання стекол з малою кількістю компонентів є також сприятливим для оптичного застосування евтектик. Хороше оптичне якісне скло може вироблятися швидкою спрямованою кристалізацією подвійної евтектичної системи  $\text{CaSiO}_3/\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [70].

Деякі СЗЕС можуть використовуватися в якості монокристалічних стеків плоских оптичних хвильоводів або оптичних волокон. В інших випадках, розмір

фаз, що має порядок довжини хвилі світла, змінює показник заломлення між фазами, що приводить до дифракції, інтерференції, ефектів поляризації, і т.п., які можуть використовуватися в оптичних системах [100, 101].

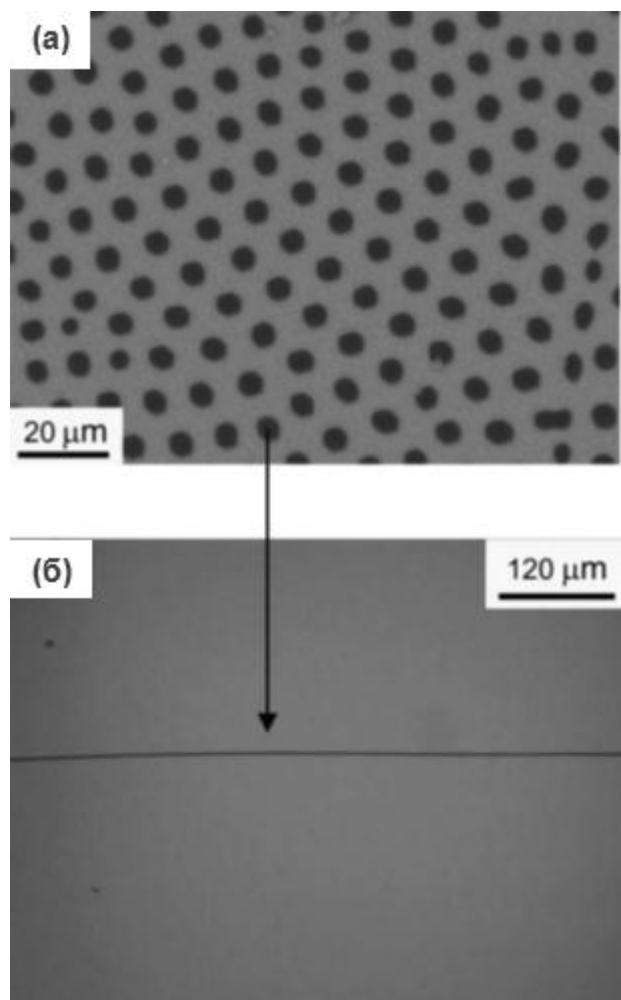


Рисунок 1.17 – Мікроструктура поперечного перерізу СЗЕС NaCl/LiF (монокристалічні волокна (чорні круги) LiF вбудовані в матриці NaCl) (а) та Оптичне зображення монокристалічного волокна LiF, одержаного видаленням матриці NaCl (б)

#### 1.8.4 Електрокераміка

Більшість досліджень електричних властивостей СЗЕС проводилося на евтектиках на основі  $ZrO_2$ . Кубічний оксид цирконію - це кисневий електроліт,

що найширше використовується як кисневий датчик ( $\lambda$ -зонд) [102] і у високотемпературних печах [103] завдяки його винятковій хімічній стабільності і киснево-іонній провідності при високих температурах. Проте, термомеханічні напруження, що пов'язані як з високотемпературною дією, так і з деградацією у середовищі, обмежують механічні характеристики. Ці ефекти можна до деякої міри подолати, використовуючи СЗЕС, якщо повна провідність евтектики не зменшується радикально у зв'язку з присутністю фаз з нижчою провідністю, ніж у  $\text{ZrO}_2$ .

Ця остання властивість залежить від морфології евтектичної мікроструктури, так як було показано Меріно та ін. [104] і Сіка та ін. [105], які виміряли іонну провідність в СЗЕС  $\text{CaZrO}_3/\text{CaSZ}$  і  $\text{MgO}/\text{MgSZ}$ , відповідно. Розмір евтектичної області не змінює провідність евтектики, але вплив мікроструктури чітко виявляється по сильній анізотропії, що спостерігається в деяких добре орієнтованих СЗЕ оксидах. Іонна провідність вздовж площини пластин СЗЕ  $\text{CaZrO}_3/\text{CaSZ}$  була вищою за евтектику  $\text{CaZrO}_3/\text{CaSZ}$  одержану звичайним спіканням, яка мала гранульовану мікроструктуру, тоді як провідність перпендикулярна до пластин була істотно нижчою. Провідність евтектики  $\text{CaZrO}_3/\text{CaSZ}$  одержаної спрямованою кристалізацією відповідає за прогнозом простій мікроструктурі, що складається із впорядковано складених кисне-провідної (кубічний  $\text{CaSZ}$  з провідністю при 1000 К -  $3.5 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  [104]) і непровідної ( $\text{CaZrO}_3$  з провідністю  $1.7 \times 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  при 1000 К [106]) фаз.

Потенційно застосування оксидних СЗЕС можливе, завдяки хорошим термомеханічним властивостям, корозійній стійкості і іонній провідності, в якості тонких електролітів мікронного розміру для середньо температурних твердих оксидних паливних комірок (SOFC), накальних елементів Нерста і високотемпературних нагрівальних елементів [105, 107, 108].

Боридні евтектики, особливо на основі гексабориду лантану, є потенційними матеріалами для виготовлення термоемісійних катодів [10, 109-112]. Застосування спрямовано армованих композитів системи  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  дає



можливість значно підвищити механічні властивості таких елементів і, як результат, значно розширити області їх застосування.

В роботі [112] досліджувався вплив швидкості кристалізації на щільність струму термоемісії евтектичного композиту  $\text{LaB}_6(100)\text{--ZrB}_2$ . Показано, що щільність струму композиту зростає зі збільшенням швидкості від 20 до 100 мм/год. Найбільша щільність струму  $36,24 \text{ А/см}^2$  спостерігалася при 1873 К. Попередні дослідження показали [110, 111], що на щільність струму евтектичного композиту  $\text{LaB}_6\text{--MeB}_2$  впливає підвищення швидкості дифузії атомів лантану вздовж границі розділу  $\text{LaB}_6/\text{MeB}_2$ .

### 1.8.5 Високотемпературні конструкційні матеріали на основі СЗЕС

На сьогоднішній також день ведуться дослідження на шляху використання СЗЕС в новому поколінні газових турбін, які працюють при  $1700^\circ\text{C}$  [74]. Приклади гільз камери згорання і порожнистих сопел турбіни, одержаних зі спрямовано закристалізованих злитків, показані на рис. 1.18.

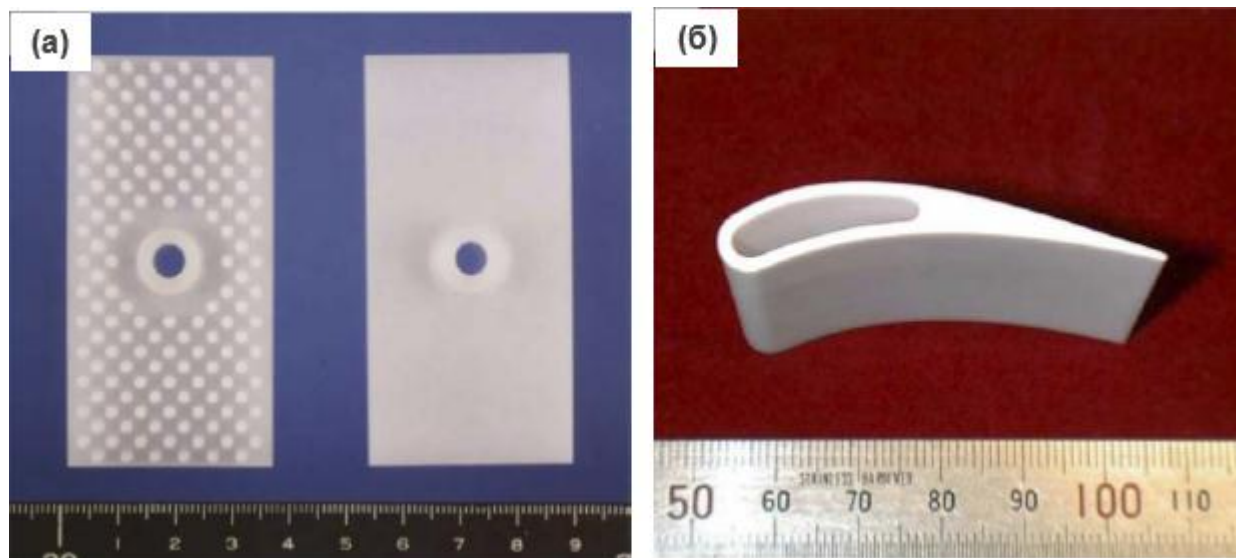


Рисунок 1.18 – Компоненти СЗЕС  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--YAG}$  для газових турбін, вирізані зі спрямовано закристалізованого злитка: (а) - гільза камери згорання, (б) - порожнисте сопло турбіни [9]



## 1.9 Фізико-технічні проблеми пов'язані з широким застосуванням СЗЕС і задачі щодо їх вирішення

Дослідження впливу природи, кристалографічної орієнтації та кінетичних параметрів спрямованої кристалізації на формування структури та фізико-механічні властивості показало, що зменшення розмірів та збільшення кількості армуючих включень у вигляді дискретних волокон приводить до значного підвищення міцності, твердості та тріщиностійкості спрямовано армованих композитів. Так Опера зі співробітниками одержали спрямовано закристалізований евтектичний сплав системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-YSZ}$  з міжфазною відстанню близько 100 нм і міцністю на згин 4,7 ГПа [67]. При цьому такий же композит з міжфазною відстанню близько 200 нм мав міцність на рівні 2,5 ГПа [9].

На сьогоднішній день для вирощування спрямовано армованих керамічних композитів найбільшого розповсюдження набули методи, які ґрунтуються на збільшенні ступеня переохолодження розплаву під час вирощування кристалів. Однак такий підхід лімітується, в першу чергу, тепловими властивостями кристалу, що росте і, перш за все, величиною теплопровідності фазових складових та його розмірами. Так, застосування індукційної безтигельної зонної плавки при вирощуванні кристалів евтектичних композитів системи  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  діаметром 5-8 мм в середовищі гелію обмежує мінімальний розмір волокон до рівня 0.3-0.5 мкм. Збільшення переохолодження на фронті росту кристалу за рахунок температурного градієнту в кристалі шляхом його примусового охолодження потребує, по перше – значної модифікації устаткування, по-друге – такі методи дозволяють одержувати лише зразки обмежених розмірів.

Тому з метою керування геометричними характеристиками мікроструктури композиційних матеріалів під час кристалізації розплавів евтектичних сплавів з мінімальними розмірами та максимальною кількістю волокон армуючої фази необхідно було уточнити, в першу чергу, механізми

зародження і росту фазових складових СЗЕС [113]. Для з'ясування механізмів були розраховані енергії активації зародження і росту включень армуючої фази під час кристалізації евтектичних сплавів квазібінарних систем. Експериментальні дані для розрахунків були взяті з робіт [4, 9, 10]. Розрахунками показано (рис. 1.19), що енергія активації, яка кількісно характеризується нахилом кривих прологарифмованої залежності для різних систем – приблизно однакова. Задовільно узгоджуються збільшення енергії активації по мірі зменшення ступеня когерентності кристалічних ґраток матричної і армуючої фаз та збільшення маси і розміру атома перехідного металу, що утворює боридне волокно. Аналогічно енергія активації зростає по мірі збільшення неізотричності кристалічних ґраток матричної і армуючої фаз. Для системи  $B_4C-Me^{IV}B_2$ , де матриця з карбіду бору має ромбоєдричну ґратку, неспівпадіння борних підґраток у матриці і включень є значно більшим. Відповідно, і енергія активації, і розміри включень є більшими ніж для системи  $LaB_6-Me^{IV}B_2$ . Ще однією причиною такого ефекту є більша швидкість відведення тепла від фронту кристалізації внаслідок більшої теплопровідності гексаборидної матричної фази в порівнянні з карбідборною.

Ще в більшій мірі для системи  $LaB_6-Me^{IV}B_2$  нахил кривих залежить від типу дибориду: найменший кут відхилення для композиту з армуючими включеннями з дибориду титану і найбільший для композиту з армуючими включеннями з дибориду гафнію – по мірі зниження дифузійної рухливості атомів перехідних металів.

Як відомо, швидкість дифузії прямо пропорційна перепаду концентрацій біля фронту кристалізації, а це означає, що концентраційна складова переохолодження має найбільший вплив на зародження і ріст фаз в евтектичних сплавах.

Відомо, що коефіцієнти самодифузії залежать від розміру і маси атомів, тому чим більша рухливість атомів, тим менша зміна енергії активації в залежності від швидкості кристалізації. Підвищення енергії активації зародження і росту включень армуючої фази обумовлене також зменшенням

дифузійної рухливості атомів перехідного металу по мірі збільшення їх порядкового номеру, маси та розмірів.

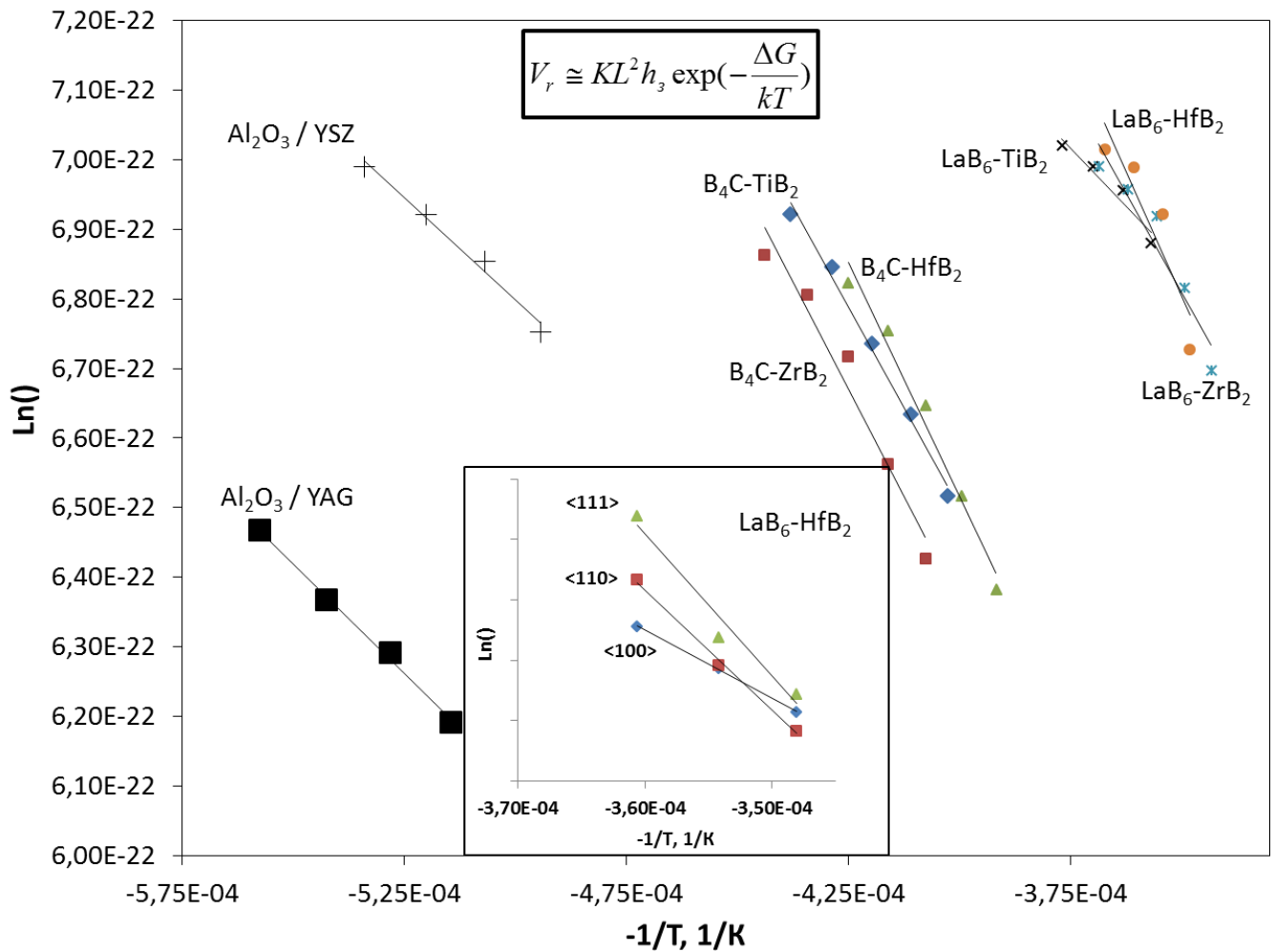


Рисунок 1.19 – Розрахована ефективна енергія активації зародження і росту включень армуючої фази при кристалізації евтектичних сплавів квазібінарних систем

Тому для з'ясування механізму зародження та росту волокон в композиційних матеріалах, що отримуються кристалізацією розплаву квазібінарних евтектичних сплавів, досліджували вплив концентраційного переохолодження на формування мікроструктури СЗЕС шляхом фізичних експериментів щодо:

1. **Збільшення температурного градієнту** – шляхом подрібнення розплаву на краплі розміром 50-500 мкм і інтенсифікації процесу теплообміну між

розплавом і кристалом в залежності від природи та теплопровідності матричної фази композиту.

2. **Накладання механічних коливань** на систему розплав/кристал з метою інтенсифікації перемішування розплаву на фронті росту кристалу та зменшення концентрації компонентів, що відтісняються в розплав перед фронтом росту кристалу – збільшення концентраційної однорідності розплаву на фронті кристалізації.

3. **Легування** добавками кремнію, вуглецю та алюмінію з метою розбавлення розплаву поблизу фронту росту кристалу і зменшення величини концентраційної складової мінімального переохолодження необхідного для зародження та росту волокон.

Тому перспективним є застосування механічних коливань та легування в якості методів подрібнення структури евтектичних сплавів, які не потребують заміни або значної переробки обладнання. Для цього на основі аналізу відомих методів впливу на структурно-геометричні характеристики евтектичних сплавів: кінетичних параметрів процесу вирощування, хімічного складу, природи та кристалографічної орієнтації матричної та армуючої фази, потрібно сформулювати основні вимоги для досягнення максимальних фізико-механічних властивостей спрямовано армованих композиційних матеріалів на основі тугоплавких сполук, дослідити механізми зміцнення спрямовано армованих композитів на основі тугоплавких сполук в широкому інтервалі температур, дослідити вплив легування на формування структури та властивості спрямовано закристалізованих евтектичних композитів на основі тугоплавких сполук, дослідити вплив зовнішніх механічних коливань на структуру та властивості евтектичних сплавів.

Оскільки спрямовано армовані композити мають невеликі розміри і помітну анізотропію властивостей, то їх застосування може бути достатньо обмеженим. Тому розробка принципово нової технології одержання спечених полікристалічних евтектичних сплавів на основі тугоплавких сполук методами

порошкової металургії може значно розширити області застосування евтектичних сплавів на основі тугоплавких сполук.

Таким чином, робота спрямована на створення фізико-хімічних основ нових технологій одержання спрямовано армованих композиційних матеріалів з підвищеними механічними властивостями являється актуальною.

**Метою роботи було:** Метою дисертаційного дослідження було створення фізико-хімічних основ керування структурою та властивостями армованих керамічних матеріалів здатних працювати в екстремальних умовах швидкісного нагрівання-охолодження, ударної взаємодії, циклічного навантаження та агресивного середовища, шляхом встановлення механізмів та керування процесами формування мікроструктури, фазового складу композитів під час кристалізації із розплавів евтектичних сплавів, спікання порошків, та зміцнення армованих композиційних матеріалів з ізотропною та анізотропною мікроструктурою в широкому інтервал температур.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- Вивчити вплив механічних коливань на формування мікроструктури та структурно геометричні характеристики фазових складових під час спрямованої кристалізації квазібінарних евтектичних сплавів на основі тугоплавких сполук.

- Дослідити вплив природи, концентрації легуючих компонентів, теплових та кінетичних параметрів процесу кристалізації із розплаву на формування структури евтектичних сплавів на основі безкисневих тугоплавких сполук.

- Розробити основи технологій диспергування порошків із армованих керамічних матеріалів та їх наступної консолідації в безпористе тверде тіло, яке б мало ізотропну структуру на макрорівні та анізотропну на мікрорівні.

- Дослідити механічну поведінку та встановити механізми зміцнення ізотропних спрямовано закристалізованих та анізотропних спечених армованих композиційних матеріалів в широкому інтервалі температур (20 - 2000 °C).

- Розробити фізико-хімічні (легування та накладання механічних коливань, швидкісне охолодження, відпал) та технологічні принципи керування

структурою та фізико-механічними властивостями армованих керамічних та металокерамічних композитів конструкційного, триботехнічного, інструментального призначення та випробувати їх в умовах промислового виробництва; дати рекомендації щодо їх використання у машинобудуванні та інших галузях техніки.

*Результати досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:*

1. I. Bogomol, P. Loboda, Directionally solidified ceramic eutectics for high-temperature applications, Chapter 10 in book “MAX Phases and Ultra-High Temperature Ceramics for Extreme Environments” edited by J. Low and Y. Sakka. IGI Global, 2013, P. 303-322. *Особистий внесок здобувача:* проведений огляд літератури в області спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів на основі керамічних тугоплавких сполук (*іноземне видання*).
2. I. Bogomol, O. Vasylykiv, Y. Sakka, P. Loboda, Mechanism of nucleation and growth of directionally crystallized alloys of the  $B_4C$ – $MeB_2$  system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. №490. P. 557–561. *Особистий внесок здобувача:* проведене вирощування композитів, досліджено механізм зародження та росту спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи  $B_4C$ – $MeB_2$  (*іноземне видання*).

## РОЗДІЛ 2

### ВПЛИВ ЗОВНІШНІХ МЕХАНІЧНИХ КОЛИВАНЬ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ СПРЯМОВАНО АРМОВАНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК

Аналіз стану проблеми стосовно впливу природи, кристалографічної орієнтації та кінетичних параметрів спрямованої кристалізації на формування структури та фізико-механічні властивості показав, що зменшення розмірів та збільшення кількості армуючих включень приводить до значного підвищення міцності, твердості та тріщиностійкості таких матеріалів [2, 4, 9, 10]. Можливість кількісного регулювання структури спрямовано закристалізованих евтектик обмежена їх евтектичним складом. Тому подальше підвищення фізико-механічних властивостей таких матеріалів можливе, в першу чергу, за рахунок подрібнення структури, яке може бути реалізоване впливом різних факторів на зону розплаву в процесі спрямованої кристалізації.

На сьогоднішній день на практиці застосовуються три основних групи методів подрібнення структури матеріалів: термічні, механічні та хімічні [114]. Для вирощування спрямовано армованих керамічних композитів найбільшого розповсюдження набули термічні методи, які ґрунтуються на збільшенні ступеня переохолодження розплаву під час вирощування кристалів. Але такий підхід має певні недоліки, особливо у випадку вирощування спрямовано армованих керамічних композитів. По-перше, температурний градієнт дуже сильно залежить від теплопровідності фазових складових композиту, яка для керамічних систем має нижчі значення ніж, наприклад, металевих. Так, застосування індукційної безтигельної зонної плавки при вирощуванні кристалів евтектичних композитів системи  $\text{LaB}_6\text{--Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  діаметром 5-8 мм в середовищі гелію обмежує мінімальний розмір волокон до рівня 0,3-0,5 мкм [10, 115, 116]. По-друге, великий температурний градієнт неминуче призводить до виникнення значних внутрішніх напружень, які виникають у фазових складових під час охолодження внаслідок різкої зміни розмірів, а іноді і форми,

кристалічних ґраток, а також завдяки різниці коефіцієнтів термічного розширення компонентів евтектичного сплаву. По-третє, для досягнення великих температурних градієнтів ( $10^3 - 10^4$  К/см), необхідне спеціальне обладнання і значна модифікація існуючих установок по вирощуванню кристалів. І по-четверте, усі попередні недоліки мають наслідком те, що збільшення температурного градієнту неминуче призводить до зменшення розмірів вирощених композитів [9].

Застосування механічних методів подрібнення структури засноване на використанні механічного перемішування розплаву і, таким чином, вирівнювання концентрації компонентів та формування плоского фронту кристалізації, що найбільш сприяє сумісному росту евтектичних фаз [2, 9]. Застосування механічних методів базується на механічному впливі на розплав, що сприяє його додатковому перемішуванню, зменшенню в'язкості розплаву і збільшенню швидкості зародкоутворювання на фронті кристалізації [114].

Таким чином, з метою перевірки впливу концентраційного переохолодження на зародження та ріст диборидних включень під час спрямованої кристалізації евтектичних сплавів системи  $\text{LaB}_6\text{--Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ , на кристал що росте, накладали механічні коливання частотою 50 Гц [117, 118].

## **2.1 Отримання спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів в умовах впливу зовнішніх механічних коливань**

В якості об'єкту дослідження був обраний евтектичний сплав системи  $\text{LaB}_6\text{--ZrB}_2$ . Спрямовано армовані композити одержувались методом безтигельної зонної плавки неспечених пористих пресовок [10,115]. За вихідні матеріали бралися порошки дибориду цирконію  $\text{ZrB}_2$ , гексабориду лантану  $\text{LaB}_6$  та аморфного бору вироблені на Донецькому заводі хімреактивів з чистотою 98 мас.% та середнім діаметром частинок  $\sim 1$  мкм.

Порошки взяті у евтектичному співвідношенні 85 об.%  $\text{LaB}_6$  + 15 об.%  $\text{ZrB}_2$  з додаванням 2 об.% бору, відповідно до даних роботи [116], змішувались



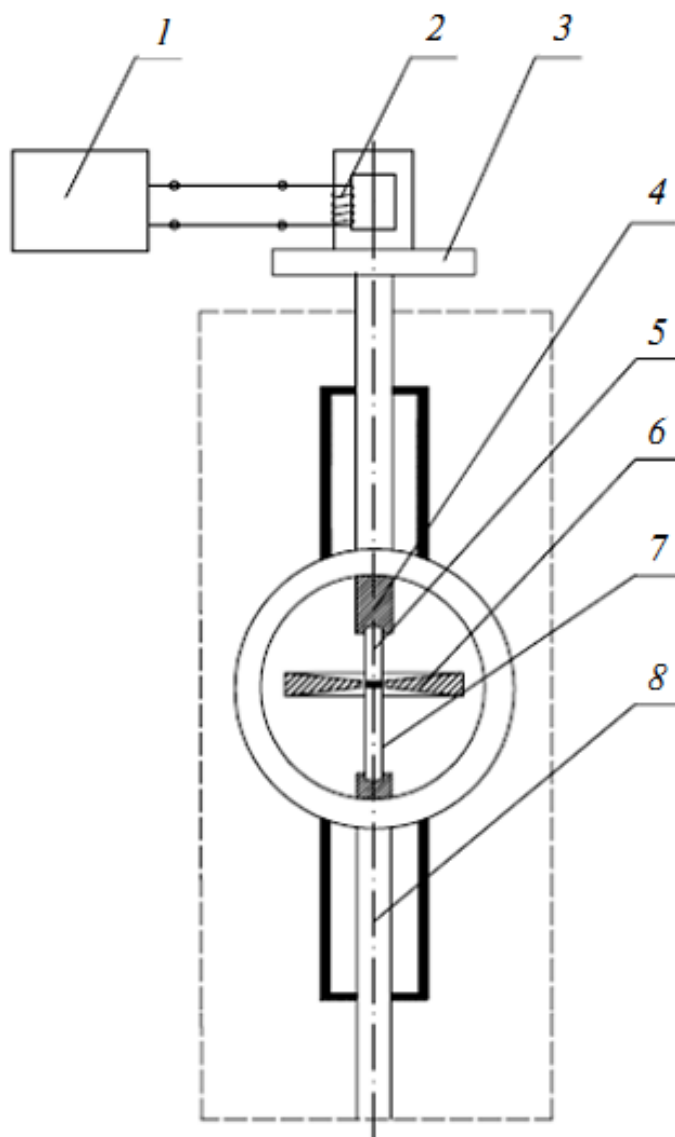
шляхом 10 разового протирання через сито з розміром комірок 50 мкм. Довгомірні заготовки діаметром 10 мм і довжиною 145 мм формувались на гідравлічному пресі при тиску 50 МПа і висушувались у вакуумній сушильній шафі протягом 12 годин при 100 °С. В якості пластифікатора використовувався 2,5 % водний розчин полівінілового спирту.

Після просушування зразки поміщалися в модифіковану височастотну установку "Кристалл 206" з індукційним нагрівачем. Заготовка закріплювалася у нижній затискач, а в верхньому фіксували затравку, в якості якої виступав монокристал гексабориду лантану з кристалографічною орієнтацією  $\langle 100 \rangle$ . Зонна плавка проводилася в атмосфері гелію з надлишковим тиском  $10^5$  Па. З метою дослідження впливу механічних коливань на однорідність евтектичної структури, вирощування композитів  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  проводилося з різними швидкостями кристалізації, які задавалися швидкістю переміщення заготовки відносно індуктора (1, 2 та 3 мм/хв.). Вплив механічних коливань частотою 50 Гц забезпечувався жорстко закріпленням на верхній шток установки "Кристалл 206" ультразвуковим приладом (рис. 2.1). Для порівняння проводилось вирощування спрямовано армованих композитів без накладання механічних коливань [117].

## **2.2 Дослідження мікроструктури спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів, вирощених в умовах впливу зовнішніх механічних коливань**

Мікроструктура одержаних спрямовано закристалізованих композитів вивчалася з допомогою мікроскопу "Neophot 21" з реєстраційним адаптером "Imagelab 1.0" та скануючого електронного мікроскопу "Selmi PEM 106 II". Металографічним аналізом встановлено, що мікроструктура композитів, одержаних у всьому дослідженому діапазоні швидкостей кристалізації, з застосуванням механічних коливань і без нього, представляє собою матрицю із

гексабориду лантану, армовану в напрямку вирощування волокнами з дибориду цирконію (рис. 2.2).



1 – генератор механічних коливань; 2 – магнітострикційний перетворювач;  
3 – верхній шток; 4 – верхній зажим; 5 – затравка; 6 – індуктор; 7 – пресовка; 8 –  
нижній шток

Рисунок 2.1 – Схема закріплення приладу для генерації механічних коливань на установку «Кристал 206»

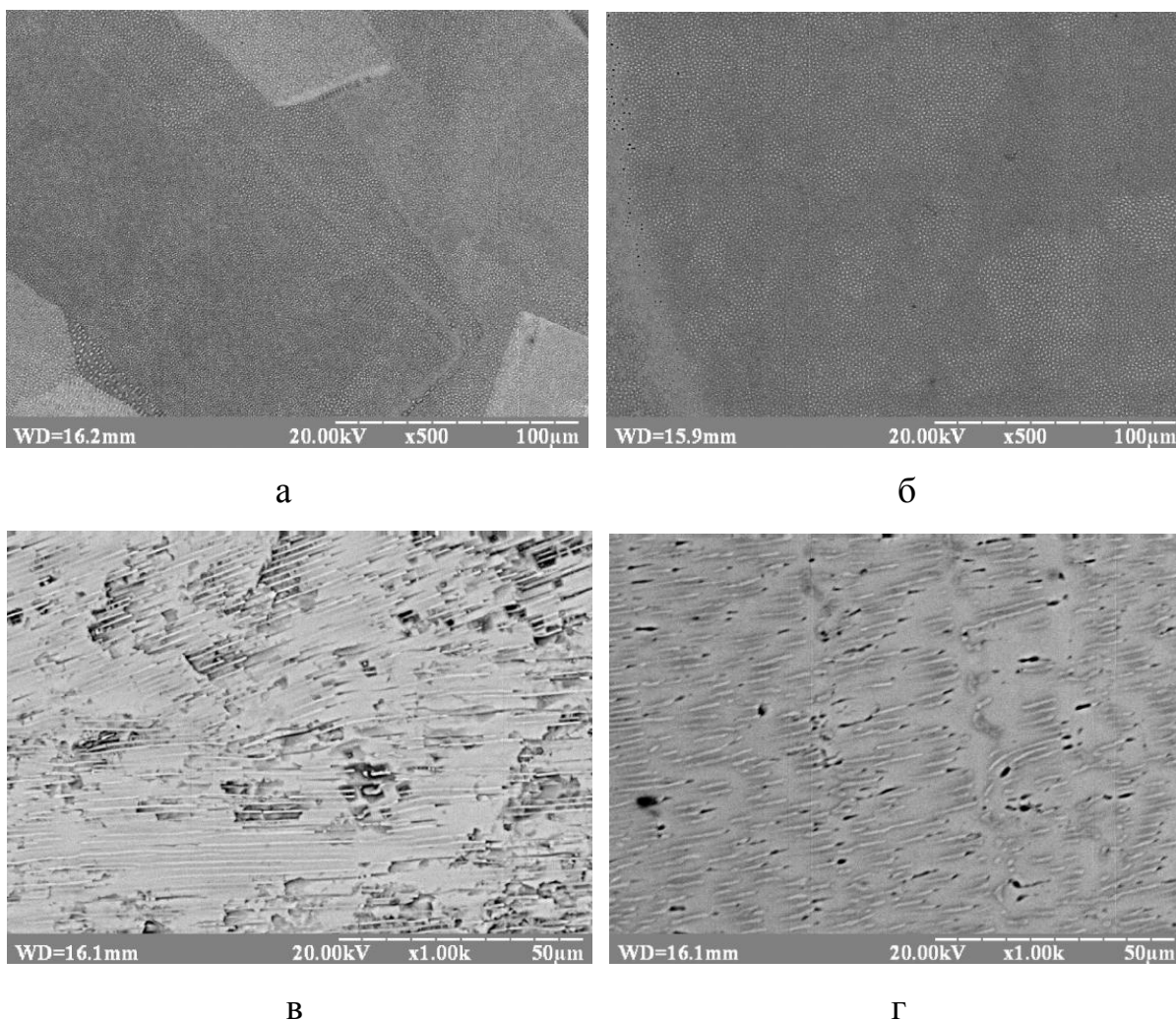


Рисунок 2.2 – Мікроструктура поперечного (а, б) та продольного (в, г) перерізів спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{--ZrB}_2$ , вирощеного без використання (а, в) та з використанням механічних коливань (б, г).

При порівнянні мікроструктур композитів, вирощених в умовах впливу механічних коливань і без, спостерігаються зміни у морфології волокон – їхня бокова поверхня стала більш неправильною і звивистою, як наслідок впливу дії механічних коливань на умови росту, що помітно на продольних розрізах композитів (рис. 2.2 (в, г)).

Підвищення швидкості кристалізації евтектичних сплавів, як вирощених без використання так і з використанням механічних коливань, від 1 до 3 мм/хв.

приводить до зменшення діаметра включень від близько 0,5 до 0,3 мкм і незначного збільшення їхньої кількості (рис. 2.3), що закономірно підтверджує раніше отримані дані [2].

Кількісним металографічним аналізом мікроструктури встановлено, що композити, одержані зі швидкістю кристалізації 1-3 мм/хв. з накладанням механічних коливань мають більш однорідний розподіл за розмірами включень (рис. 2.4). Причому, середній розмір волокон дибориду цирконію у таких композитах незначно збільшився до 0,9 мкм в порівнянні зі спрямовано закристалізованим евтектичним сплавом, вирощеним без впливу механічних коливань.

Дослідження показали, що щільність кристалів, вирощених під впливом механічних коливань, нижча, в порівнянні з закристалізованим без накладання механічних коливань і зменшується по мірі зростання швидкості кристалізації, а кількість пор округлої форми біля фронту кристалізації збільшується [119]. Тому можна стверджувати, що звивистість обумовлена необхідністю огинання пори в процесі кристалізації волокна. Іншими словами, звивистість обумовлена зміною концентраційного профілю атомів, що відтісняються перед фронтом кристалізації фаз гексабориду лантану та дибориду цирконію внаслідок утворення пор розміром 1-2 мкм на поверхні фронту кристалізації [10]. Зменшення площі фронту кристалізації композиту призводить до збільшення концентрації атомів металу, що і спричиняє більш однорідний розподіл волокон із дибориду за розмірами [117].

Також помітним є вплив механічних коливань на рівномірність розподілу волокон по поперечному перетину. У композитах, вирощених з застосуванням механічних коливань, диборидні включення розміщені більш рівномірно по поперечному перетину (рис. 2.2, 2.3). Це є наслідком активованого механічними коливаннями додаткового перемішування розплаву, яке мінімізує вплив концентраційного переохолодження, вирівнює концентраційний профіль (рис. 2.5) та сприяє формуванню плоского фронту кристалізації і сумісному росту евтектичних фаз.

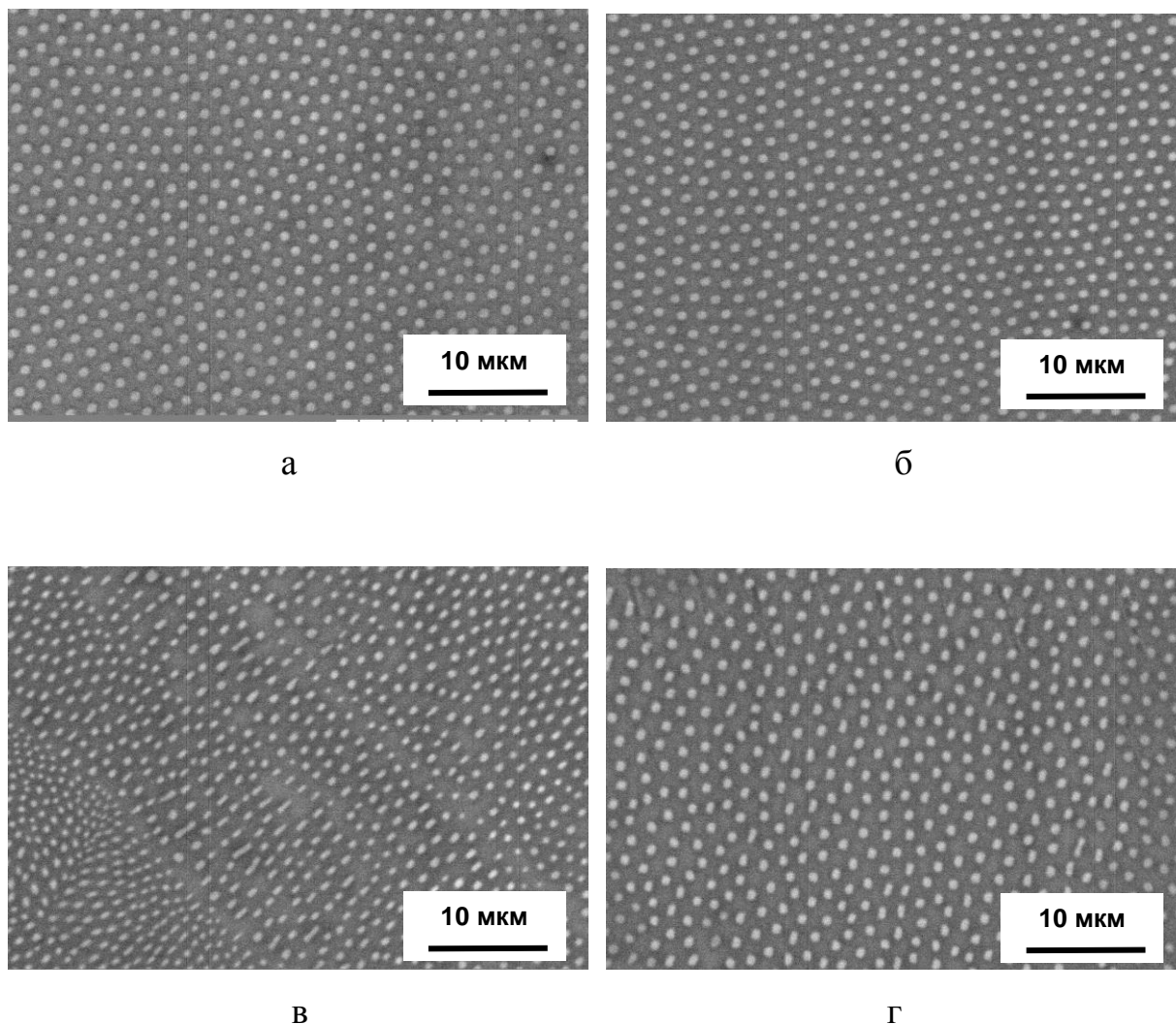
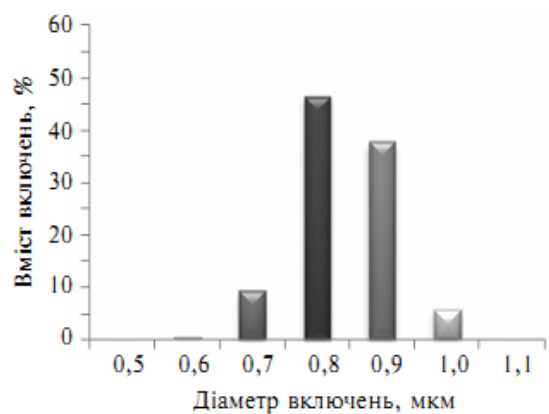
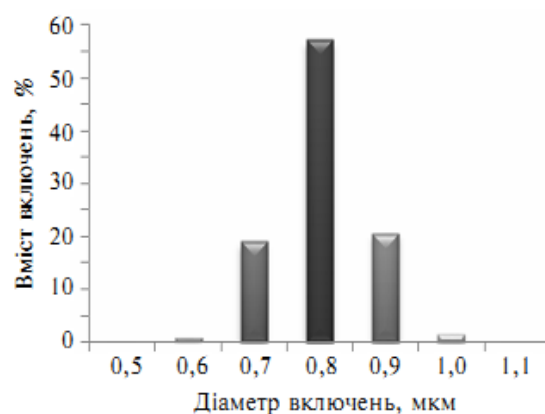


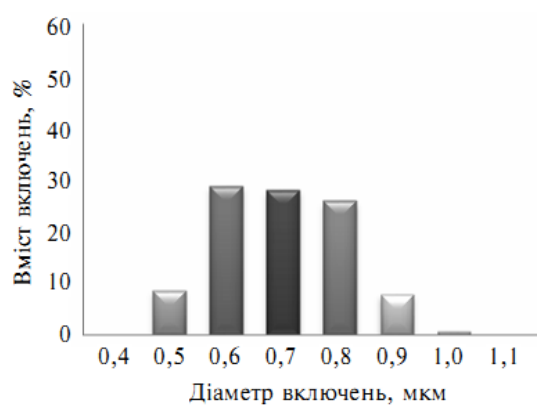
Рисунок 2.3 – Мікроструктура спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{--ZrB}_2$ , вирощеного без використання (а, в) та з використанням механічних коливань (б, г) при швидкостях кристалізації 1 мм/хв (а, б) та 3 мм/хв. (в, г)



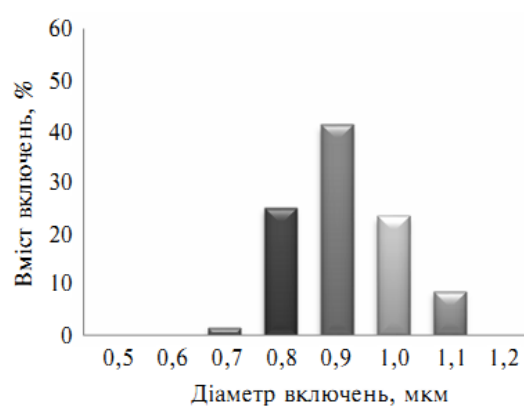
а



б



в



г

Рисунок 2.4 – Розподіл за розмірами включень у спрямовано закристалізованому евтектичному сплаві  $\text{LaB}_6\text{--ZrB}_2$ , вирощеному зі швидкістю 1 мм/хв (а, б) і 3 мм/хв (в, г) без (а, в) та з накладанням (б, г) механічних коливань [117]



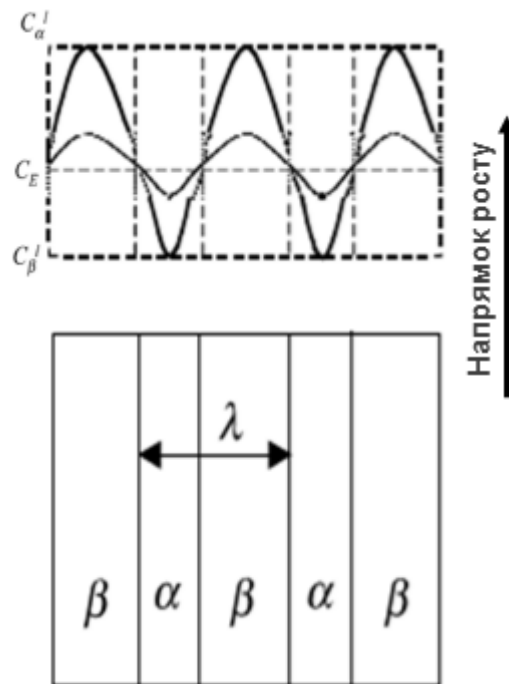


Рисунок 2.5 – Схема вирівнювання концентраційного профілю під час спрямованої кристалізації під впливом механічних коливань

Відомо, що при наявності у спрямовано закристалізованих евтектиках домішок утворюється колонійна структура [2, 9, 45]. При цьому границі колоній збагачуються домішковими елементами, а включення армуючої фази поблизу границь розорієнтовані відносно напрямку кристалізації. Таким чином, границі колоній порушують досконалість композиційної структури, що призводять до помітного погіршення механічних характеристик евтектичного композиту. Усунення цього дефекту – необхідна умова досягнення рівномірної структури і, як наслідок, високої міцності матеріалу. Зазвичай при спрямованій кристалізації евтектик технічної чистоти утворення колоній вдається попередити шляхом значного збільшення температурного градієнту в розплаві. Введення в розплав механічних коливань також сприяє пригніченню процесу формування колоній при помірних параметрах кристалізації, завдяки

додатковому перемішуванню і вирівнюванню концентрації домішки по усьому об'єму розплаву [117].

З метою встановлення впливу механічних коливань на мікроструктуру кристалів, а саме, на рівномірність розподілу волокон по поперечному перетину, проведено текстурдифрактометричні дослідження вирощених спрямовано закристалізованих сплавів (рис. 2.6, 2.7). Встановлено, що механічні коливання призводить до зростання розорієнтації субблоків і збільшення інтегральної ширини піків, що можна пояснити збільшенням щільності дислокацій на границях субзерен, де розсіювання механічної енергії відбувається найбільш інтенсивно [117].

Аналіз прямих полюсних фігур (рис. 2.7) показав, що для спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{--ZrB}_2$  з армуючими дискретними волокнами  $\text{ZrB}_2$  суттєвою характеристикою є розорієнтація, яка виникає в кожній структурній складовій (матриці та волокнах), а також між матрицею і армуючими волокнами. При цьому як матриця, так і волокна можуть складатися із неперервних або дискретно розорієнтованих об'ємів матеріалу [117].

Таке відхилення від основного напрямку росту фазових складових евтектичного сплаву і виникнення субзерен з відмінною від початкової (в затравці) кристалографічною орієнтацією в монокристалі  $\text{LaB}_6$  можна пояснити зміною швидкості росту окремих ділянок кристалу, що зумовлена інтенсивним перемішуванням окремих областей розплаву під дією механічних коливань. Тому розорієнтація блоків збільшується, а стрибкоподібна зміна швидкості руху фронту кристалізації призводить до збільшення відхилення від основного кристалографічного напрямку [117].



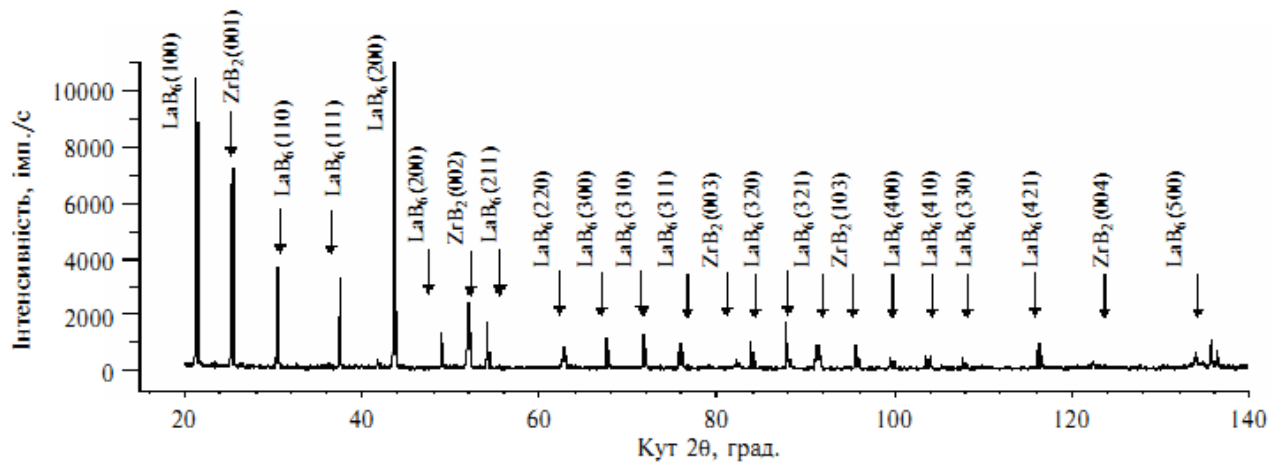
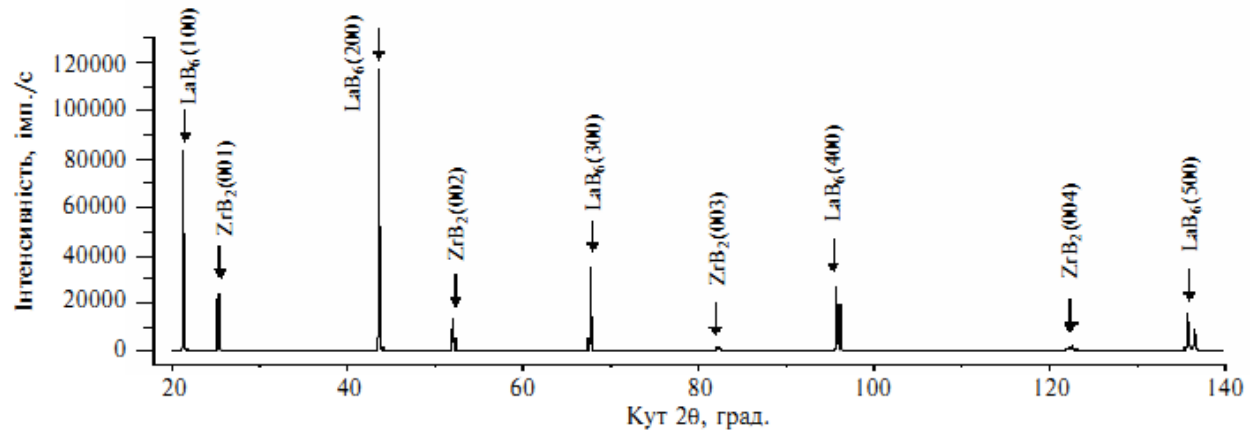


Рисунок 2.6 – Дифрактограма спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ , вирощеного без (а) та з накладанням (б) механічних коливань [117]

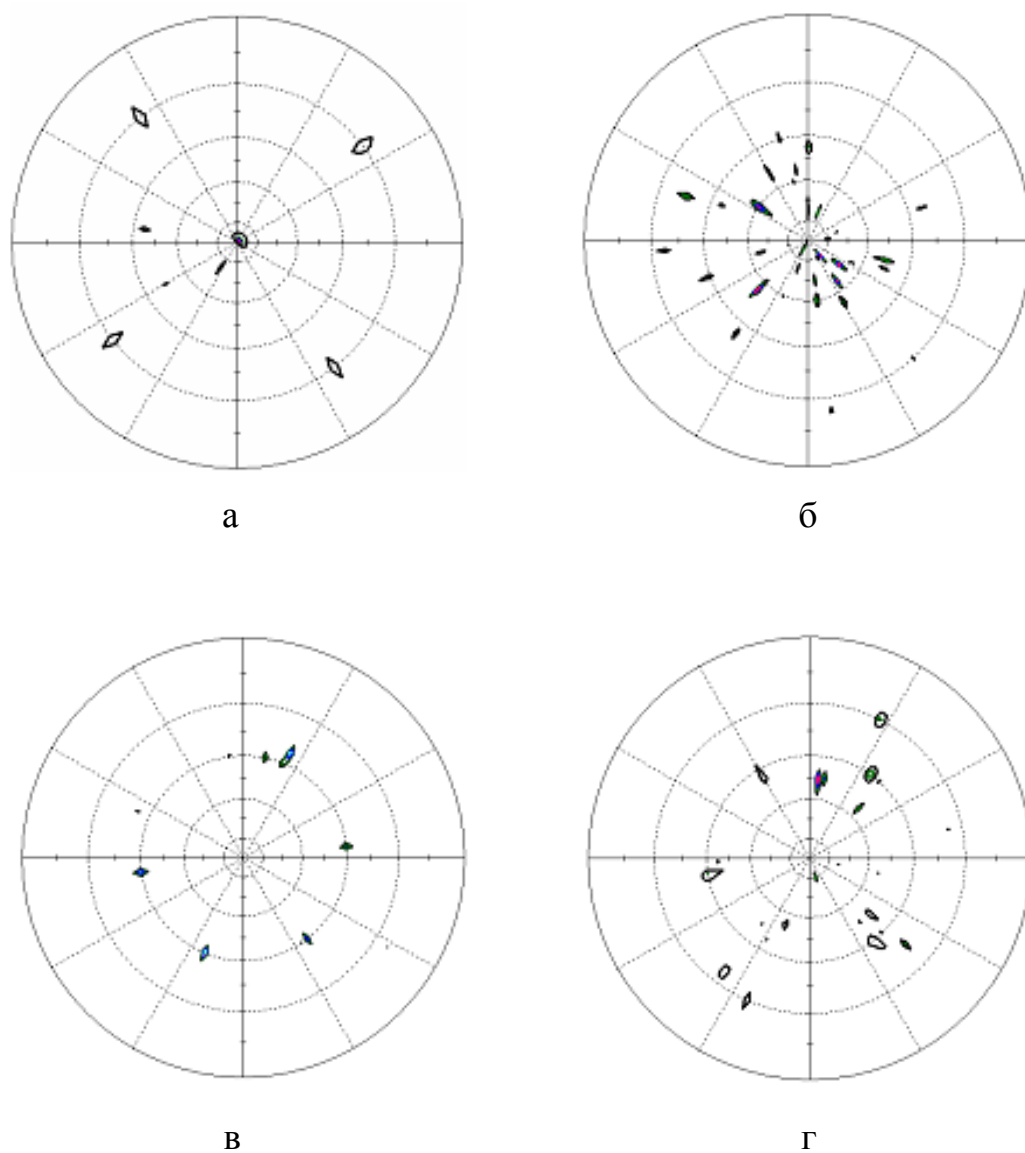


Рисунок 2.7 – Полісні фігури матричної фази  $\text{LaB}_6$  (а, б) і армуючих волокон  $\text{ZrB}_2$  (в, г) композиту  $\text{LaB}_6\text{--ZrB}_2$ , отриманого спрямованою кристалізацією із розплаву без (а, в) та з накладанням (б, г) механічних коливань [117]

### 2.3 Дослідження механічних властивостей спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів, вирощених в умовах впливу зовнішніх механічних коливань

Дослідження мікромеханічних характеристик спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{--ZrB}_2$ , вирощеного без та з накладанням механічних коливань, проводились на приладі ПМТ-3 (навантаження на алмазну пірамідку – 2 Н, час витримки під навантаженням – 20 с.).

Результати вимірювань показали, що твердість зразків, вирощених з накладанням механічних коливань, дещо нижча ніж у вирощених без накладанням і, на відміну від останніх, знижується з підвищенням швидкості кристалізації (рис. 2.8).

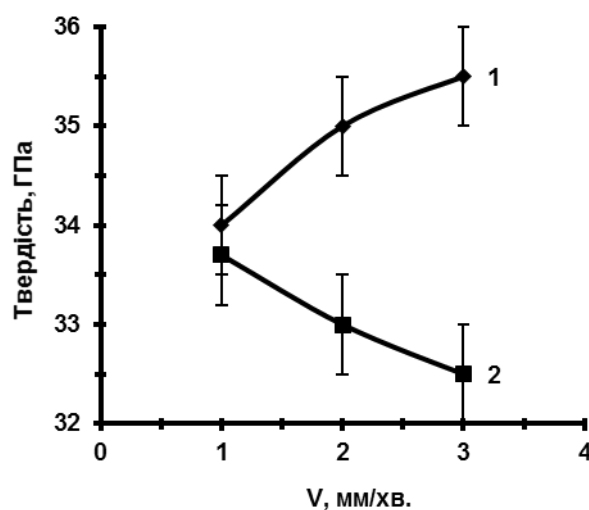


Рисунок 2.8 – Вплив швидкості кристалізації на інтегральну мікротвердість спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{--ZrB}_2$  вирощеного без застосування (1) та з застосуванням (2) механічних коливань

Таку поведінку можна пояснити зміною морфології включень дибориду цирконію, а також збільшенням дефектності структури матричної та армуючої фаз за рахунок порушення регулярності їх структури (рис. 2.6, 2.7). Причому, збільшення швидкості кристалізації з одночасною дією механічних коливань призводить до збільшення дефектності структури евтектичних фаз за рахунок збільшення ступеня переохолодження.

Результати вимірювання тріщиностійкості (рис. 2.9) показали, що для зразків, вирощених з накладанням механічних коливань,  $K_{Ic}$  збільшується з підвищенням швидкості кристалізації на відміну від вирощених без накладання механічних коливань. Таку поведінку можна пояснити збільшенням дефектності структури матричної та армуючої фаз (рис. 2.6, 2.7).

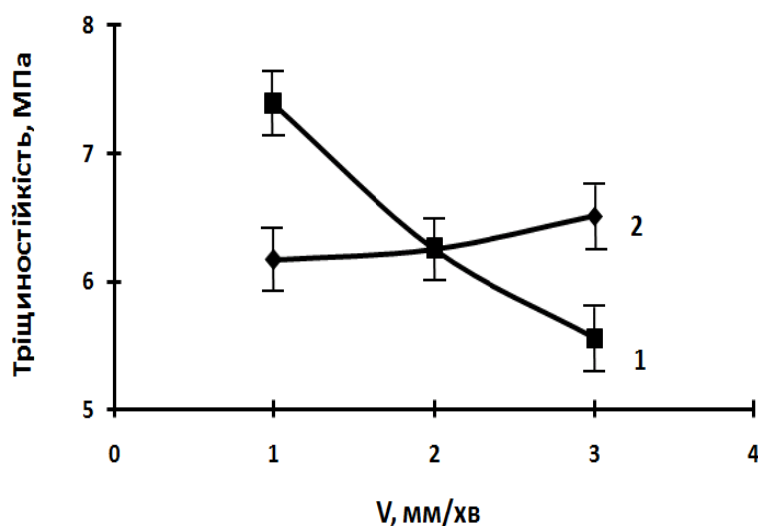


Рисунок 2.9 – Вплив швидкості кристалізації на твердість по Віккерсу (а), тріщиностійкість (б) та міцність на стиснення (в) спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{--ZrB}_2$  вирощеного без застосування (1) та з застосуванням (2) механічних коливань

З метою виявлення впливу механічних коливань на макромеханічні характеристики було проведено дослідження міцності на стиснення спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{--ZrB}_2$ . Експерименти

проводилися на експериментальній установці “Ceram test system”. Зразки розмірами 3х3х5 мм піддавались навантаженню зі швидкістю 0,5 мм/хв.

Дослідження показали, що міцність на стиснення композитів, вирощених з застосуванням механічних коливань, зросла майже вдвічі до 1530 МПа (рис. 2.10) за рахунок підвищення однорідності структури на макрорівні (рис. 2.2) та її дефектності на макрорівні (рис. 2.6, 2.7).

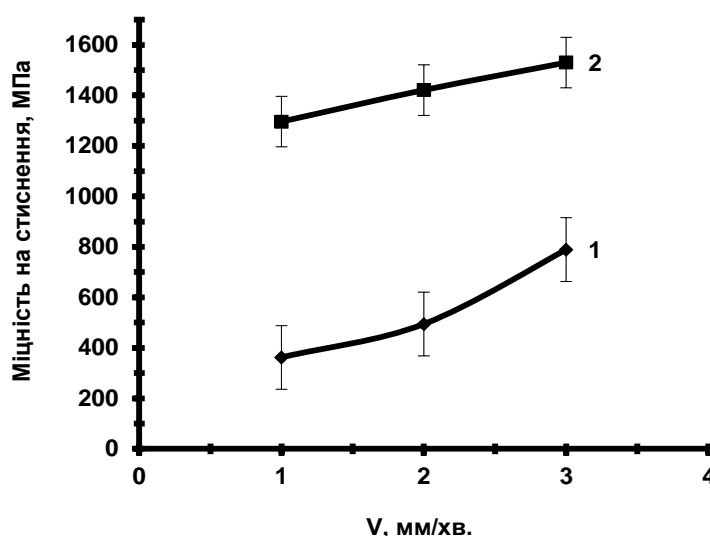


Рисунок 2.10 – Вплив швидкості кристалізації на міцність на стиснення спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{--ZrB}_2$  вирощеного без застосування (1) та з застосуванням (2) механічних коливань

## 2.4 Висновки до розділу

Таким чином, встановлено, що механічні коливання головним чином впливають на однорідність мікроструктури та морфологію диборидних армуючих включень, тоді як поперечний розмір волокон і їх кількість майже не змінюється. При цьому закономірно через більшу пористість зменшується інтегральна мікротвердість та зростає за рахунок звивистості волокон  $K_{1c}$  композитів в порівнянні з вирощеними без накладання механічних коливань.

При цьому міцність на стиснення кристалів, що вирощувалися з застосуванням механічних коливань, зросла майже вдвічі за рахунок підвищення однорідності за розмірами та звивистості волокон дибориду.

*Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:*

1. Кисла Г.П., Богомол Ю.І., Карасєвська О.П., Криклива І.Ю. Вплив ультразвукової та термічної обробки на структурну досконалість монокристалів  $\text{LaB}_6$ . *Наукові вісті НТУУ „КПІ”*. 2008. №5. С. 67–72. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування монокристалів  $\text{LaB}_6$  в умовах накладання механічних коливань (*фахове видання*).
2. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Соловйова Т.О. Вплив ультразвуку на структуру і властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів. *Металознавство та обробка металів*. 2012. № 4. С. 23–28. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів в умовах накладання механічних коливань, досліджено структуру та механічні властивості (*фахове видання*).
3. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Соловйова Т.О. Вплив механічних коливань на формування мікроструктури монокристалів та керамічних композитів під час вирощування з розплаву. *Наукові вісті НТУУ „КПІ”*. 2013. №6. С. 65–72. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів в умовах накладання механічних коливань, проаналізовано структуроутворення та механічні властивості (*фахове видання*).

### РОЗДІЛ 3

## ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ СПРЯМОВАНО ЗАКРИСТАЛІЗОВАНИХ ЕВТЕКТИЧНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК

Як було вказано в Розділі 2, подрібнення структури матеріалів на сьогоднішній день здійснюється трьома основними групами методів: термічними, хімічними і механічними [114].

Застосування хімічних методів засноване на розбавленні розплавів легуючими елементами, які зменшують в'язкість розплаву, що сприяє збільшенню швидкості зародкоутворювання на фронті кристалізації [114].

Відомо, що при вирощуванні спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів, формування структури проходить як під час зародження, так і під час росту евтектичних складових [2, 9, 10, 114]. Тому зменшення в'язкості може також сприяти більш рівномірному розподілу компонентів у розплаві, і таким чином, збільшувати однорідність структури. Важливе значення має і те, що під час зонної плавки проходить одночасна очистка матеріалу від домішок [10], що повинно сприяти видаленню легуючої добавки, а значить і мінімальному її негативному впливу на остаточні властивості композиту. Таким чином під час спрямованої кристалізації легуючий елемент діє саме на розплав і змінює саме його властивості при мінімальному впливі на властивості готового вирощеного евтектичного сплаву.

З іншого боку певна кількість легуючого елементу все ж попадає у готовий кристал [120], і тому підбір легуючих елементів потрібно проводити і з точки зору їх позитивного впливу на властивості одержаних сплавів, і в першу чергу на механізми їх зміцнення.

Таким чином, в роботі застосовували хімічний метод дії на розплав та легування кристалу евтектичного сплаву мікродобавками кремнію, вуглецю та алюмінію, які додавались у вигляді порошків Si, C (графіт) та Al до суміші

вихідних порошків сплавів систем  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  та  $\text{B}_4\text{C-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  в кількості 0.5, 1, 2 і 3 об. %.

Із сумішей порошків пресувалися циліндричні пресовки пористістю 35-40 % з додаванням 2,5 % водного розчину полівінілового спирту. З метою полімеризації пластифікатора та видалення залишкової вологи пресовки діаметром 10 мм та довжиною 144 мм сушилися у вакуумі при температурі 100 °С протягом 12 год. Кристали композитів вирощували способом безтигельної зонної плавки неспечених пористих пресовок з розчинником домішок, що рухається. В якості розчинника домішок у вихідну суміш порошків додавався аморфний бор у кількості 1 об. % [114]. Вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів проводилося в модифікованій височастотній установці "Кристалл 206" з індукційним нагрівачем. В якості затравки виступав монокристал гексабориду лантану з кристалографічною орієнтацією  $\langle 100 \rangle$ . Зонна плавка проводилася в атмосфері гелію з надлишковим тиском 1 атм. Вирощування легованих композитів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  проводилося зі швидкістю кристалізації 1 - 5 мм/хв.

Мікроструктура одержаних спрямовано-закристалізованих композитів вивчалася з допомогою оптичного мікроскопу "Neophot 21" з реєстраційним адаптером "Imagelab 1.0" та скануючих електронних мікроскопів " JEOL JEM 2100F" (Японія) і "Selmi PEM 106 И" (Україна) з EDS приставкою.

Мікротвердість легованих спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  досліджувалась на приладі ПМТ-3. Навантаження на алмазну пірамідку вибиралося 2 Н, час витримки під навантаженням – 20 с. Тріщиностійкість досліджуваних матеріалів вимірювалася за методикою мікроіндентування, що характеризується меншим впливом структурної неоднорідності.

Для випробування на міцність одержані легovanі спрямовано закристалізовані композити систем  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  та  $\text{B}_4\text{C-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  розрізались на балочки розміром 2,5x3x20 мм на електроерозійному станку і шліфувалися з використанням алмазних паст. Випробування на міцність проводилися при



температурах 20 та 1600 °C на установці „Instron 4505” методом трьохточкового згину у вакуумі, не нижче, ніж  $1.3 \times 10^{-3}$  Па. Швидкість навантаження складала 0,5 мм/хв., відстань між опорами 16 мм. Контейнери, в яких знаходилися зразки, виготовлялися з графіту, опори – з карбіду кремнію SiC.

### **3.1 Вплив легування кремнієм на мікроструктуру та механічні властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів**

#### **3.1.1 Структура та властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ легуваних кремнієм**

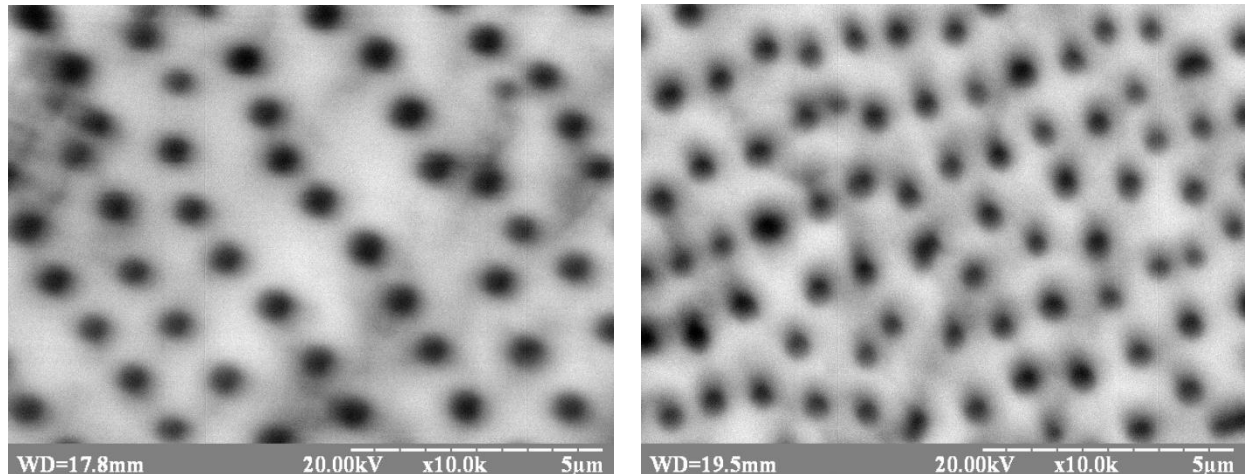
##### **3.1.1.1 Аналіз мікроструктури**

З метою визначення закономірностей формування структури та властивостей легуваних спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ , було проведено дослідження впливу домішок 0,5; 1; 2 і 3 об. % кремнію на структуру та властивості евтектичних сплавів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  та  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ , одержаних методом безтигельної зонної плавки [121].

Металографічним аналізом з використанням оптичного, а також скануючого електронного мікроскопів встановлено, що мікроструктура композитів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  та  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ , одержаних у всьому дослідженому діапазоні домішок кремнію та швидкостей кристалізації, представляє собою матрицю із гексабориду лантану, армовану волокнами з дибориду титану або дибориду цирконію, відповідно (рис. 3.1, 3.2).

Дослідження мікроструктури міжфазної границі спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа з високою роздільною здатністю показало, що легований композит має міцні, чітко виражені границі розділу фаз (рис. 3.2 б). Також помітна певна перехідна зона, що складається з атомів обох типів  $\text{LaB}_6$  і  $\text{ZrB}_2$ , шириною близько 2 нм. Аморфної фази, як на границях, так і

у тілі фаз помічено не було, що може бути запорукою підвищених механічних властивостей, особливо високотемпературних, оскільки відомо, що наявність аморфної склофази знижує механічні властивості при підвищених температурах [9, 71].

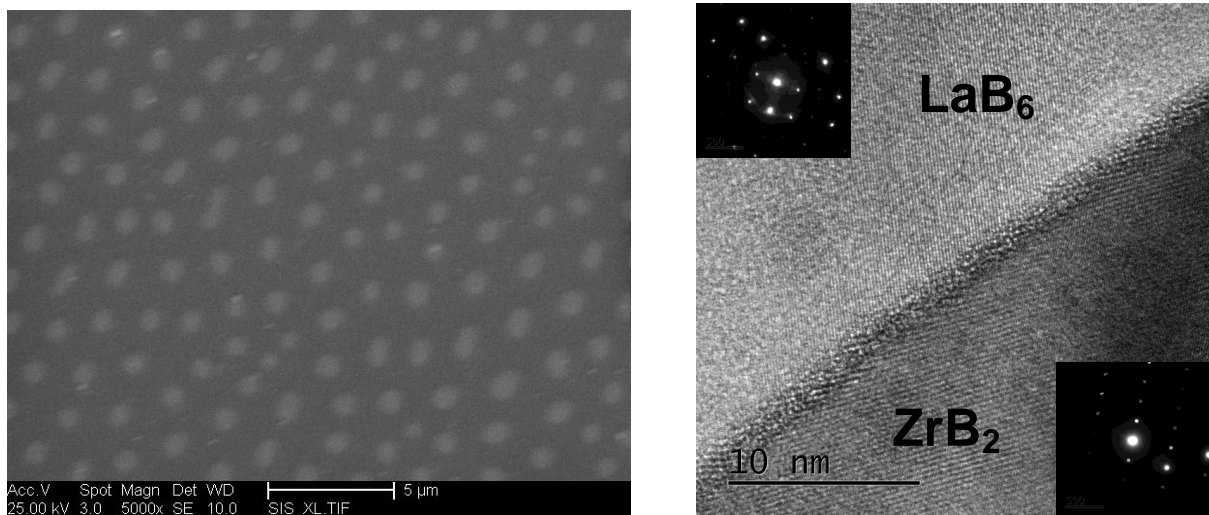


а

б

а – 0,5 об.% Si; б – 2 об.% Si

Рисунок 3.1 – Мікроструктура спрямовано армованих композитів  $\text{LaB}_6$ - $\text{TiB}_2$  легованих кремнієм



а

б

Рисунок 3.2 – Мікроструктура (а) та границя розділу фаз спрямовано армованого композиту  $\text{LaB}_6$ - $\text{ZrB}_2$  легованого 3 об.% кремнію

Методами кількісного металографічного аналізу мікроструктури легованих спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  та  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  встановлені залежності діаметра диборидних включень та відстані між ними від кількості доданого кремнію (рис. 3.3).

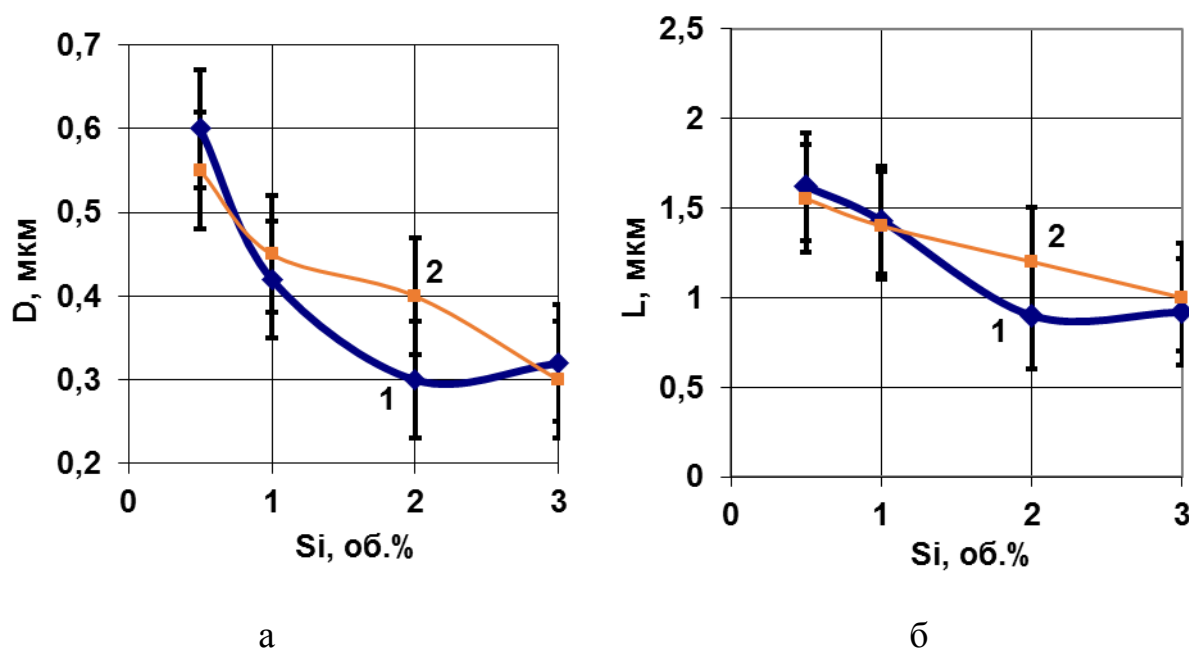


Рисунок 3.3 – Залежність діаметра включень (а) та відстані між ними (б) від кількості легуючої добавки у спрямовано закристалізованих евтектичних сплавах  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  (1) та  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  (2)

Показано, що збільшення кількості легуючої добавки приводить до зменшення діаметра та відстані між диборидними включеннями (рис. 3.1, 3.3). Таку поведінку можна пояснити тим, що підвищення вмісту кремнію приводить до зменшення в'язкості розплаву на фронті кристалізації. Таким чином, в розплаві евтектичного складу при переохолодженні є можливість для утворення більшої кількості зародків диборидної фази [114]. Це підтверджує і те, що під час зонної плавки легованих евтектичних сплавів відчувався помітний вплив кремнію на в'язкість розплаву, а саме, зі збільшенням кількості легуючої

добавки в'язкість помітно зменшувалась, що в деякій мірі ускладнювало процес вирощування.

### 3.1.1.2 Хімічний аналіз

Хімічний аналіз зразків легованих кремнієм спрямовано закристалізованих сплавів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  та  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ , проведений за допомогою EDS приставки електронного мікроскопа (рис. 3.4-3.6), показав, що загальний вміст кремнію у всіх виплавлених зразках складає близько 0,04 – 0,15 мас.% (рис. 3.5). Причому, у армуючій фазі його кількість коливається у межах 0,5-0,55 мас.% в залежності від кількості введеної легуючої добавки, а в матричній фазі – близька до нуля (рис. 3.4-3.6). Аналіз зображення мікроструктури зламу евтектики у вторинних електронах (рис. 3.4 б), а також лінійний аналіз на границі розділу матриця-волокно-матриця (рис. 3.6 г) показує, що, найбільш вірогідно, кремній, який залишається у композиті після зонної плавки, розташовується в області диборидних включень і на міжфазній поверхні, яка, в свою чергу, є найбільш відповідальною за механічні властивості композита.

Локалізація основної частини кремнію в області диборидних включень у спрямовано армованих композитах системи  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  (рис. 3.4 – 3.6) може свідчити про його сегрегацію на міжфазних границях завдяки їх підвищеній вільній поверхневій енергії. Оскільки рівень співпадіння періодів борних підграток у гексабориду лантану і дибориду титану нижчий ніж у гексабориду лантану і дибориду цирконію [43], то, відповідно, і рівень вільної поверхневої енергії на міжфазній границі спрямовано закристалізованого сплаву  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  буде вищим ніж у сплаву системи  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ , а значить кремній повинен активніше сегрегувати в області включень дибориду титану. Тому і сумарна концентрація кремнію у композиту  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  буде вищою ніж у  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  (рис. 3.5).

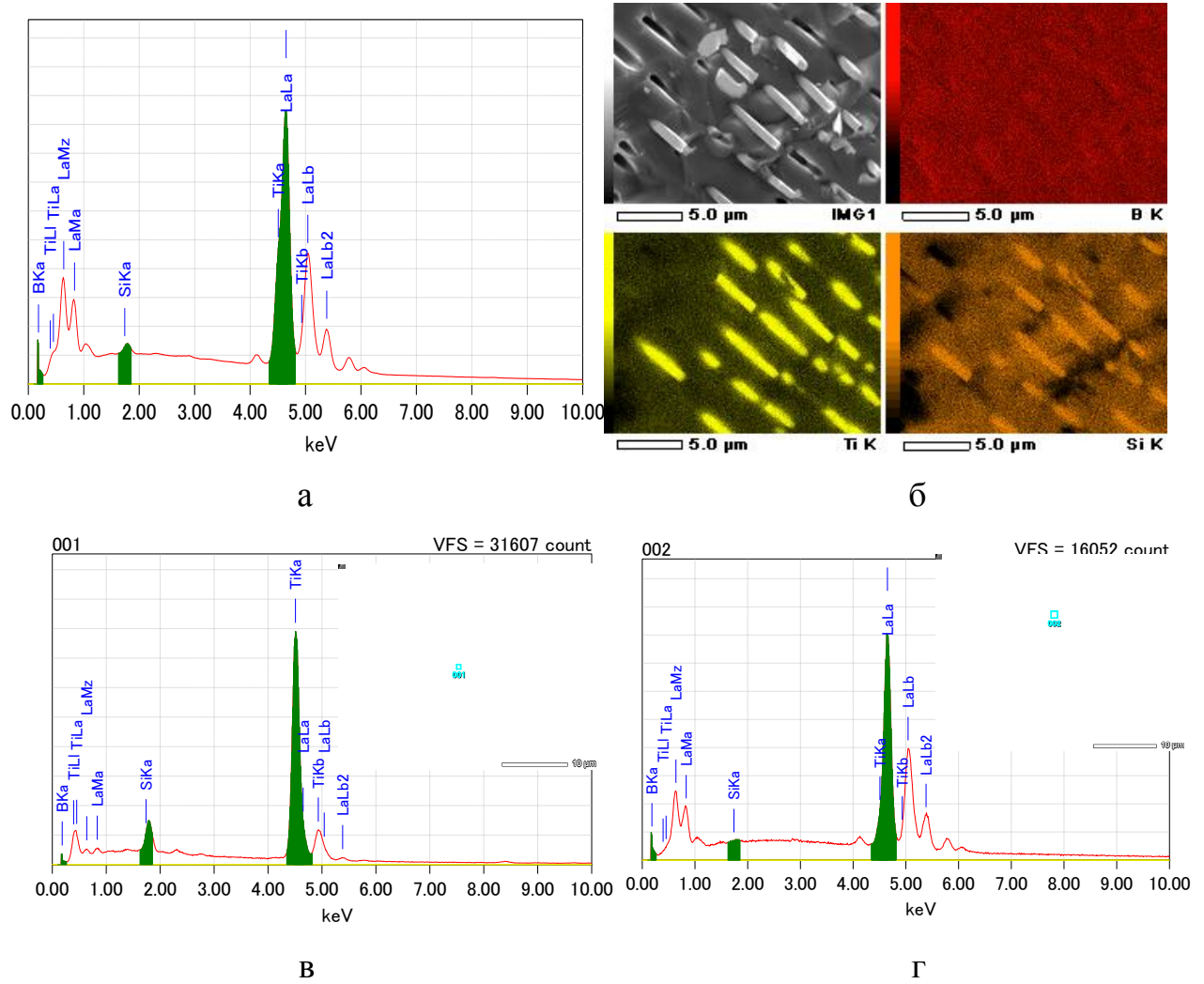


Рисунок 3.4 - Хімічний аналіз легованого спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву LaB<sub>6</sub>-TiB<sub>2</sub> (а, б) та окремо волокна (в) і матриці (г)

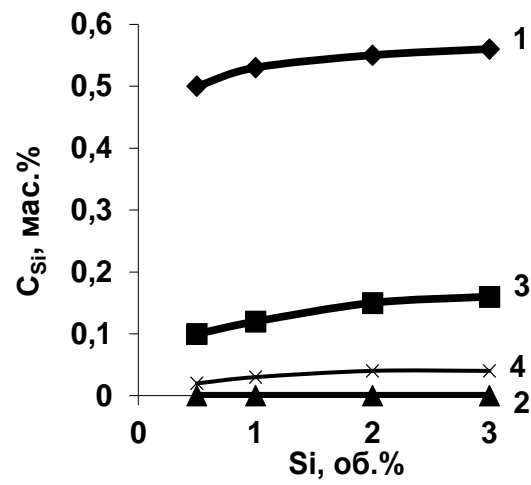


Рисунок 3.5 – Залежність концентрації кремнію у композитах від кількості введеної легуючої добавки: 1 -  $\text{TiB}_2$ , 2 -  $\text{LaB}_6$ , 3 -  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ , 4 -  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$

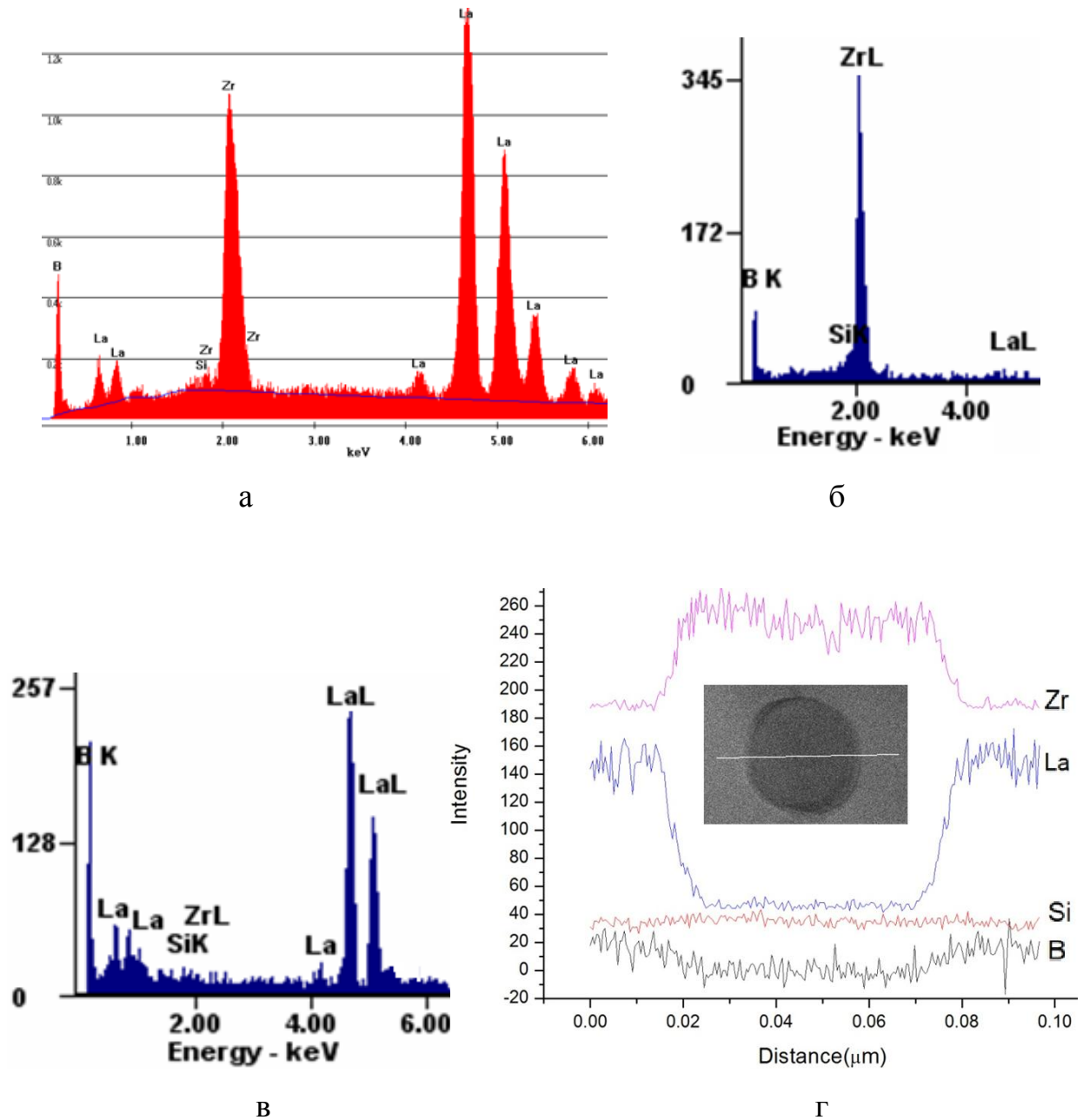


Рисунок 3.6 – Інтегральний хімічний аналіз (а), локальний хімічний аналіз волокна (б) і матриці (в) та лінійний розподіл елементів на границі розділу матриця-волокно-матриця (г) легованого кремнієм спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$



### 3.1.1.3 Механічні властивості

З метою аналізу механічної поведінки легованих кремнієм спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  та  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ , були проведені дослідження впливу кількості добавки кремнію на інтегральну мікротвердість, тріщиностійкість та міцність на згин.

Експериментальні дослідження показали, що значення інтегральної мікротвердості по Вікерсу спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  збільшуються з підвищенням кількості легуючої добавки (рис. 3.7 а). Особливо значне збільшення показав композит з 3 об.% легуючої добавки у напрямку паралельному до напрямку вирощування (напрямок І на рис. 3.7 б), де мікротвердість збільшується майже до 40 ГПа.

Також було досліджено тріщиностійкість одержаних зразків (рис. 3.8), яка аналогічно збільшується зі збільшенням кількості легуючої добавки. Таку зміну мікромеханічних характеристик можна пояснити як зміною характеру мікроструктури, тобто зменшенням розміру волокон та відстані між ними (рис. 3.3), так і певними змінами хімічного складу, що пов'язані з наявністю кремнію на міжфазній поверхні (рис. 3.4 - 3.6) [121].

Оскільки величина інтегральної мікротвердості для легованих кремнієм спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ , виміряна на приладі ПМТ-3 при навантаженні на індентор 2 Н, виявилась значно вищою за значення мікротвердості індивідуальних компонентів, тому з метою виявлення впливу навантаження на величину мікромеханічних характеристик, було проведено вимірювання інтегральної мікротвердості та тріщиностійкості одержаних композитів системи  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  легованих 3 об.% кремнію при навантаженнях на індентор у інтервалі 2 - 30 Н (рис. 3.9). Дослідження проводились на приладі Matsuzawa MXT-70 (Японія). Час витримки під навантаженням вибирався 15 с.



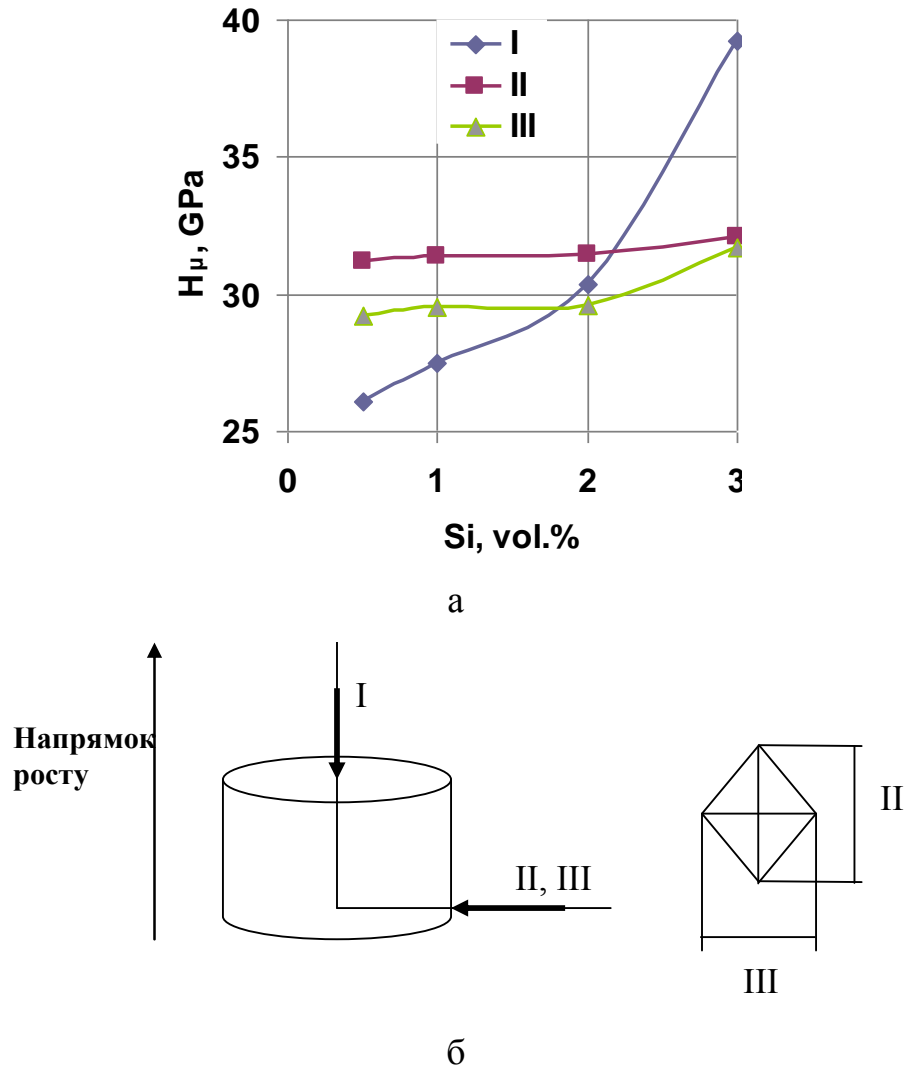


Рисунок 3.7 – Залежність мікротвердості (а) і тріщиностійкості (б) від швидкості кристалізації легованих кремнієм спрямовано армованих композитів системи  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  та напрямки вимірювання (б)

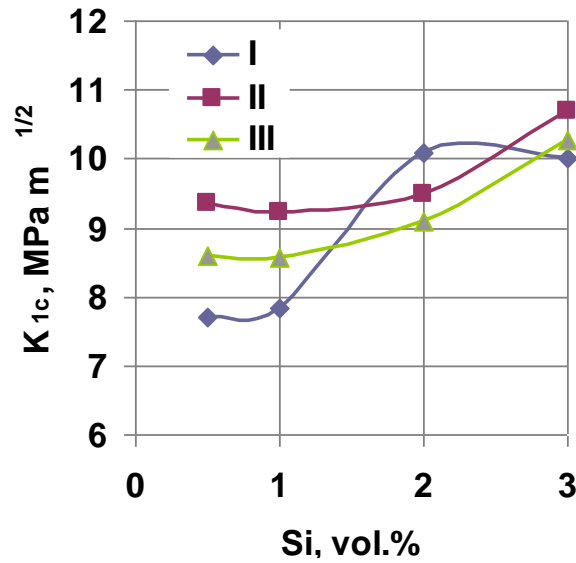


Рисунок 3.8 – Залежність мікротвердості (а) і тріщиностійкості (б) від швидкості кристалізації легованих кремнієм спрямовано армованих композитів системи  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  та напрямки вимірювання (б)

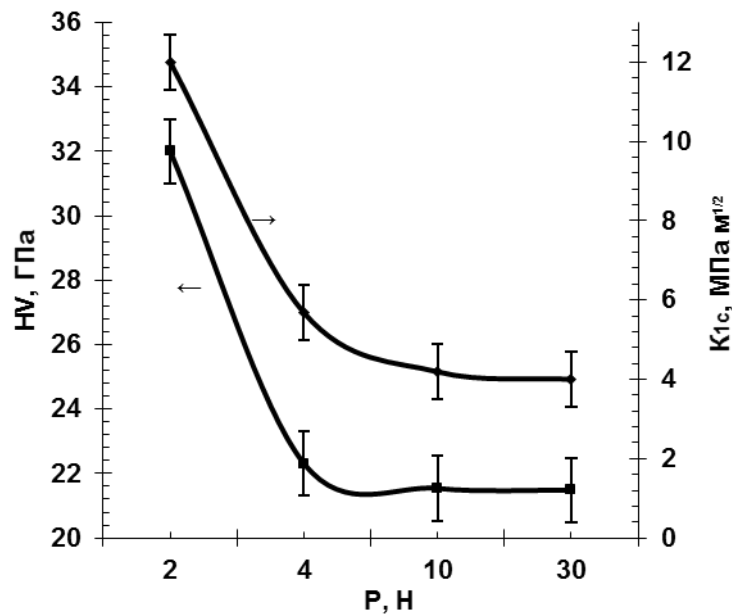


Рисунок 3.9 – Залежність мікротвердості і тріщиностійкості легованого кремнієм спрямовано армованого композиту системи  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  від величини навантаження на індентор

Дослідженнями показано, що значення інтегральної мікротвердості легованого кремнієм спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  закономірно зменшуються з підвищенням навантаження на індентор (рис. 3.9). Така поведінка характерна для крихких тугоплавких сполук і пояснюється тим, що з підвищенням навантаження матеріал переходить з пружної в пружно-пластичну область діаграми навантаження. А оскільки пластична деформація у гексабориду лантану і дибориду цирконію при кімнатній температурі є досить ускладненою, то вище пружно-пластичного переходу, характерного для кожної з фаз композиту, велику роль починають відігравати процеси їх руйнування.

Експериментальні дослідження показали (рис. 3.9), що значення інтегральної мікротвердості легованого спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ , виміряні на поперечних до напрямку вирощування перерізах ( $22 \pm 2$  ГПа) при навантаженнях на індентор вищих за 4 Н, приблизно дорівнюють середньому значенню (22,05 ГПа), визначеному по добре відомому для композиційних матеріалів правилу сумішей [122]:

$$\text{HV}(\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2) = V(\text{LaB}_6)\text{HV}(\text{LaB}_6) + V(\text{ZrB}_2)\text{HV}(\text{ZrB}_2), \quad (3.1)$$

де  $\text{HV}(\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2)$  – значення інтегральної мікротвердості спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ ;  $\text{HV}(\text{LaB}_6)$  і  $\text{HV}(\text{ZrB}_2)$  – твердість гексабориду лантану (21 ГПа для площини (001) [123, 124]) і дибориду цирконію (27 ГПа для базисної площини (0001) [123]), відповідно;  $V(\text{LaB}_6)$  і  $V(\text{ZrB}_2)$  – об’ємна доля гексабориду лантану (85 %) і дибориду цирконію (15 %), відповідно.

Інша картина спостерігається для значень інтегральної мікротвердості легованого кремнієм спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  при навантаженнях нижчих за 4 Н. Ці значення, які досягають 32 ГПа, на 34,5 % перевищують мікротвердість гексабориду лантану (21 ГПа для площини (001)) і на 16 % перевищують мікротвердість дибориду цирконію (27 ГПа для

базисної площини (0001) [123, 124]. Таке підвищення твердості при низьких навантаженнях на індентор може бути спричинене напружено-деформованим станом, що формується у спрямовано закристалізованому евтектичному сплаві  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  під час його одержання. Так відомо, що коефіцієнт термічного розширення  $\text{LaB}_6$  складає  $6.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , а  $\text{ZrB}_2$  –  $6.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [125]. Відповідно, у композиційному матеріалі  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  під час охолодження в матричній фазі  $\text{LaB}_6$  генеруються залишкові стискаючі напруження, оскільки обидві фази є крихкими тугоплавкими сполуками і релаксація цих напружень, наприклад, завдяки утворенню і руху дислокацій, є досить ускладненою. Очевидно, рівень цих залишкових стискаючих напружень і вносить свій вклад в підвищення твердості композиту на 11 ГПа.

Подібно до твердості, при визначенні тріщиностійкості легованого кремнієм спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  спостерігається зменшення значень з підвищенням навантаження на індентор (рис. 3.9).

Таким чином, виявлено, що істинні значення мікромеханічних властивостей можуть бути виявлені при навантаженнях на індентор вищих за 4 Н і складають, відповідно, інтегральна мікротвердість близько 22 Н, а тріщиностійкість – близько  $4 \text{ МПа м}^{1/2}$ .

Поряд з впливом на мікромеханічні властивості у роботі досліджувався вплив легування кремнієм на міцність на згин спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  при кімнатній температурі та при 1600 °С (рис. 3.10). Дослідження проводились на установці «Instron 4505». Балочки розмірами 2x2,5x20 мм. навантажували зі швидкістю 0,5 мм/хв. Високотемпературні випробування проводили у середовищі вакууму. Показано, що збільшення кількості легуючої добавки приводить до збільшення міцності композитів, яка досягає 560 МПа при кімнатній температурі і 602 МПа при 1600 °С для зразків легованих 3 об.% кремнію, що майже на 30 % більше ніж для аналогічних нелегованих композитів (рис. 3.10) [126]. Деяке збільшення міцності при 1600 °С, у порівнянні міцністю при кімнатній температурі, можна

пояснити появою мікропластичної деформації у фазових складових спрямовано закристиалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  при  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  [126].

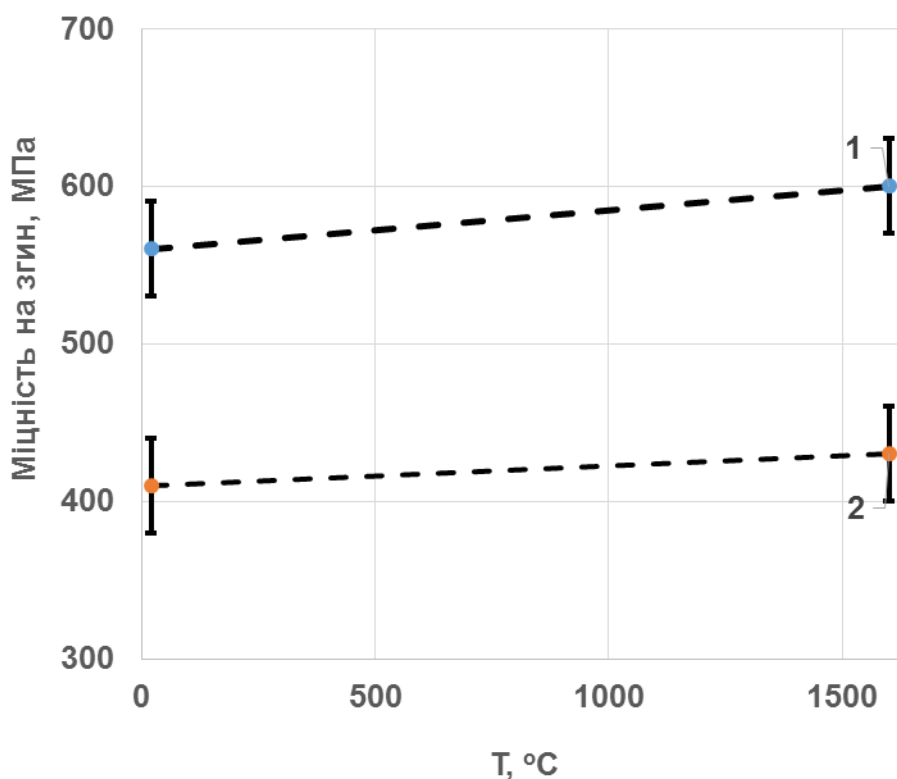


Рисунок 3.10 – Температурна залежність міцності на згин легованого кремнієм (1) і нелегованого (2) спрямовано армованого композиту системи  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$

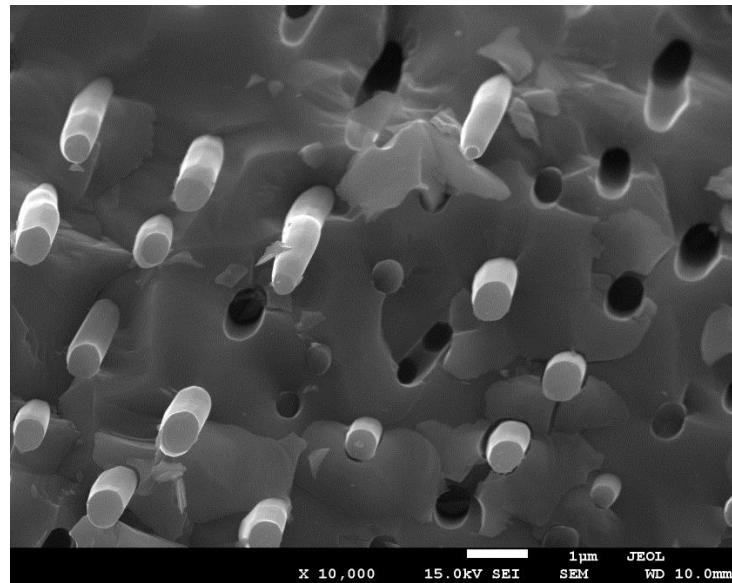
Збільшення міцності легованого кремнієм спрямовано армованого композиту системи  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  задовільно співпадає з аналогічними залежностями для мікромеханічних характеристик (рис. 3.7 - 3.8) і може бути пояснене змінами у характері мікроструктури: зменшенням розмірів включень та відстані між ними (рис. 3.3). Відповідно, при цьому зростає досконалість структури як матричної фази, так і диборидних волокон, які знаходяться у переважно монокристалічному стані. При цьому, розмір критичного дефекту у фазових складових також буде зменшуватись. А оскільки і гексаборид лантану і диборид титану при кімнатних температурах руйнуються крихко, то за теорією Гріффітса повинно збільшуватись напруження руйнування матеріалу, яке є

обернено пропорційною до кореня квадратного з лінійного розміру дефекту [127].

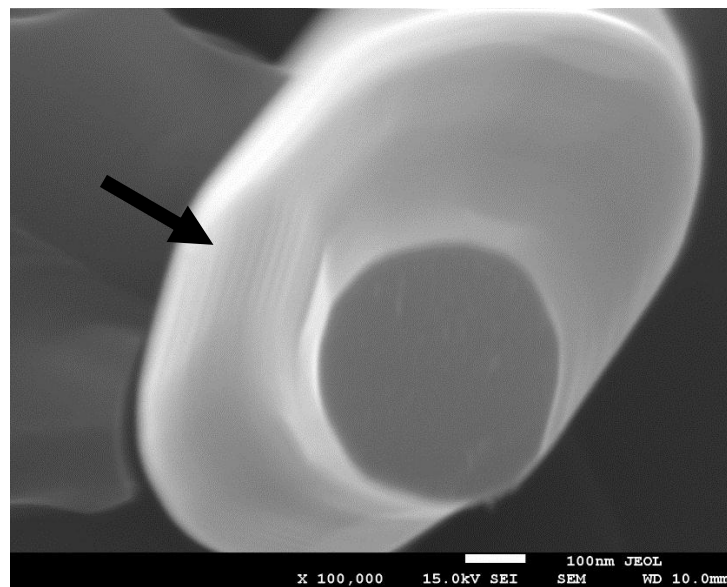
Також при подрібненні евтектичної структури зростає площа дотику між волокном та матричною фазою і, відповідно, збільшується величина сили тертя, що забезпечує зчеплення матриці з волокном. На міцність зчеплення також впливає той факт, що коефіцієнт термічного розширення гексабориду лантану менший ніж у дибориду титану [125]. Тому під час охолодження в матриці композиту виникають внутрішні залишкові стискаючі напруження, які приводять до відхилення тріщини при руйнуванні, і, таким чином, збільшують енергію руйнування матеріалу.

Фрактографічні дослідження зразків легованого кремнієм спрямовано армованого композиту системи  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ , випробуваних при кімнатній температурі, вказують на чисто крихке руйнування матричної фази (рис. 3.11 а). Проте на певних ділянках спостерігається висмикування армуючих включень, на що вказують прогалини, а також виступаючі над поверхнею матричної фази волокна дибориду титану (рис. 3.11 а). Така поведінка матеріалу може свідчити про наявність пластичної деформації у монокристалічних включеннях дибориду титану. Доказом цього може також бути утворення шийок (рис. 3.11 а) та наявність полос ковзання на поверхні диборидних волокон при максимальному збільшенні (стрілка на рис. 3.11 б). З погляду на те, що кремній у сплаві знаходиться в області диборидних волокон і на міжфазній поверхні (рис. 3.4 – 3.6), можна припустити, що легуюча добавка кремнію є причиною підвищення пластичності композиту, і як наслідок, підвищення його механічних властивостей.

Таким чином, можна зробити висновок, що легування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  кремнієм сприяє подрібненню його мікроструктури та підвищенню механічних властивостей. Міцність на згин легованого 3 об.% кремнію композиту при цьому збільшується майже на 30 % і досягає 560 МПа при кімнатній температурі та 600 МПа при 1600 °С.



а



б

а - x10000, б - x100000

Рисунок 3.11 – Поверхні руйнування легованого кремнієм спрямовано армованого композиту системи  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  зруйнованого при 20 °С

### 3.1.2 Вплив легування кремнієм на мікроструктуру та властивості спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву $B_4C-TiB_2$

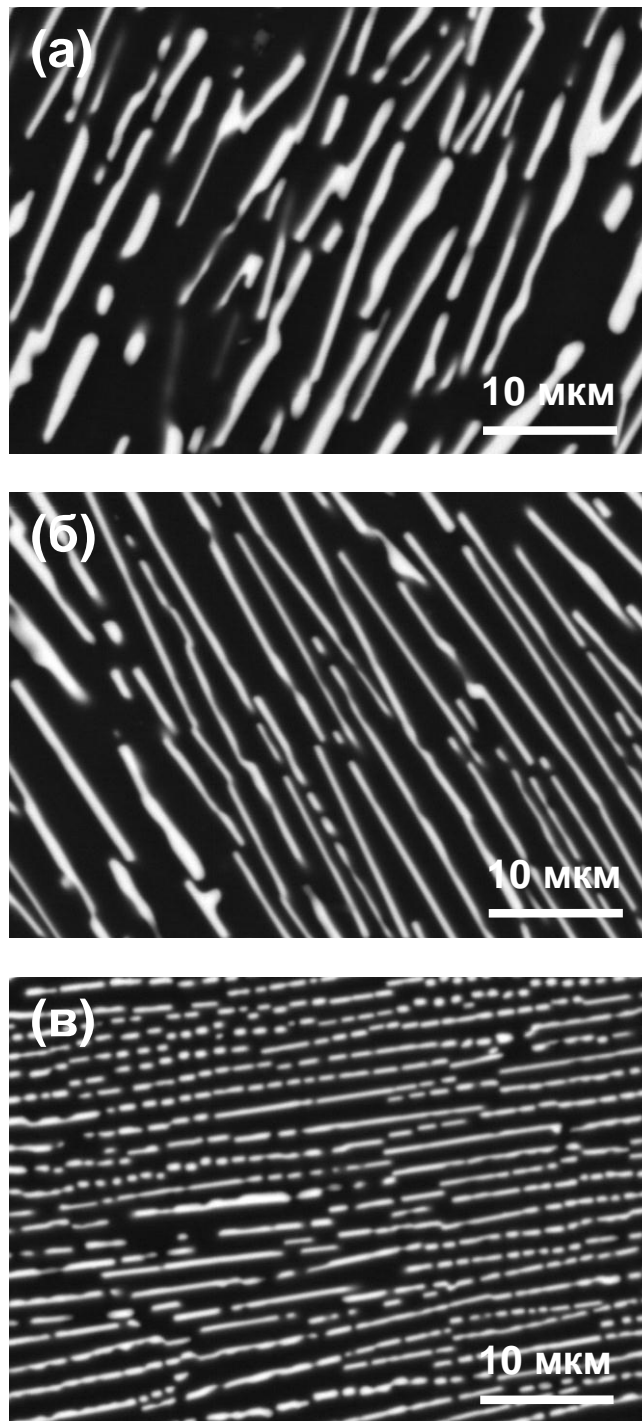
З метою визначення закономірностей формування структури та властивостей спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$  легованого кремнієм було проведено дослідження впливу домішок кремнію в кількості 0,5; 1; 2 та 3 об.% на мікроструктуру та механічні властивості композиту  $B_4C-TiB_2$ , одержаного методом зонної плавки [128].

#### 3.1.2.1 Аналіз мікроструктури

Металографічним аналізом з використанням оптичного, а також скануючого електронного мікроскопів встановлено, що мікроструктура композитів, одержаних у всьому дослідженому діапазоні домішок кремнію та швидкостей кристалізації, представляє собою матрицю із карбіду бору, армовану включеннями із дибориду титану (рис. 3.11).

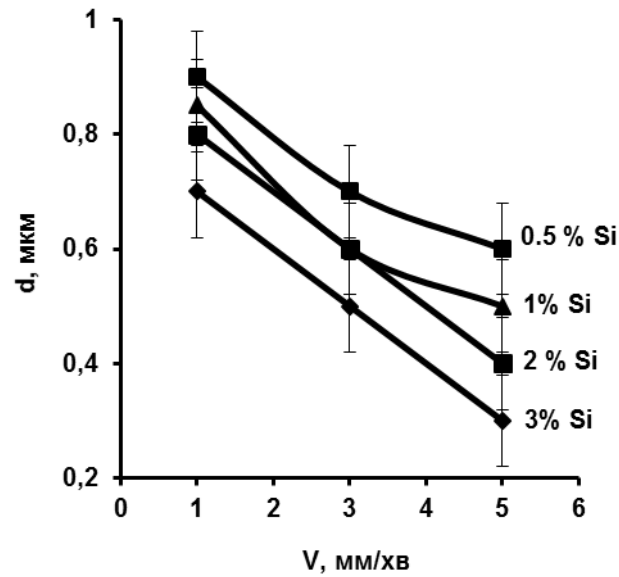
Методами кількісного металографічного аналізу мікроструктури легованого спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$  встановлені залежності діаметра диборидних включень та відстані між ними від кількості добавленого кремнію (рис. 3.12). Показано, що збільшення кількості домішки кремнію приводить до зменшення діаметра та відстані між диборидними включеннями (рис. 3.11, 3.12). Таку поведінку можна пояснити тим, що підвищення вмісту кремнію приводить до зменшення в'язкості розплаву на фронті кристалізації. Таким чином, в розплаві евтектичного складу при переохолодженні є можливість для утворення більшої кількості зародків диборидної фази [114]. Це підтверджує і те, що, подібно до легованих композитів системи  $LaB_6-Me^{IV}B_2$ , під час зонної плавки легованих евтектичних сплавів  $B_4C-TiB_2$  спостерігалось помітне зменшення в'язкості розплаву по мірі збільшення кількості легуючої добавки.



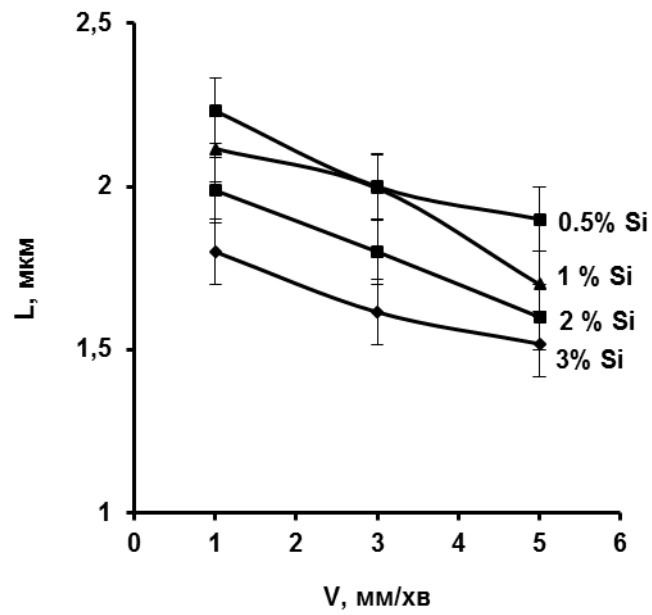


а – 0,5 об.% Si; б – 1 об.% Si; в – 3 об.% Si

Рисунок 3.11 – Мікроструктура спрямовано армованих композитів  $B_4C-Me^{IV}B_2$  легованих кремнієм [128]



а



б

Рисунок 3.12 – Залежність діаметра включень (а) та відстані між ними (б) від швидкості кристалізації легованих кремнієм спрямовано армованих композитів системи  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$

Збільшення швидкості кристалізації, в свою чергу, також закономірно приводить до зменшення середнього діаметра включень та відстані між ними, що підтверджує одержані автором результати у роботі [129] та задовільно співпадає з теоретичними уявленнями для спрямовано закристалізованих евтектик [2, 114].

Як було показано в Розділі 1, параметри мікроструктури спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів, а саме розміри армуючих включень та відстань між ними, можуть контролюватися зміною швидкості кристалізації, що можна описати рівнянням [2]:

$$\lambda^2 V = K \quad (3.2)$$

де параметр  $K$  – це особлива константа, яка залежить від коефіцієнтів Гіббса-Томпсона, об'ємної долі зміцнюючої фази та кута змочування. Якщо  $\lambda$  – достатньо мала, то це може обмежувати розмір мікроефектів в евтектичних композитах [2].

Відповідно, у випадку спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $V_4C-TiB_2$ , збільшення швидкості кристалізації  $V$  приводить до зменшення середнього структурного параметра ( $\lambda$ ). Побудована лінійна залежність у координатах  $\lambda = f(V^{0.5})$  (рис. 3.13) дозволяє прогнозувати розміри структурних параметрів у спрямовано закристалізованих евтектиках [2, 5, 9], що, в свою чергу, дозволяє проводити тонке керування структурою і, як наслідок, властивостями спрямовано армованих композитів.

Обрахована константа  $A$  з рівняння (3.2) склала, відповідно,  $9,52 \times 10^{-17}$  м<sup>3</sup>/с. Таке значення задовільно співпадає зі значеннями отриманими для евтектичного сплаву  $V_4C-TiB_2$  спрямовано закристалізованого різними методами:  $8,6 \times 10^{-17}$ ,  $8,81 \times 10^{-17}$  and  $7,773 \times 10^{-17}$  м<sup>3</sup>/с розрахованими Гунджішимою [130], Полотаєм [131] і Вайтом [132], відповідно.

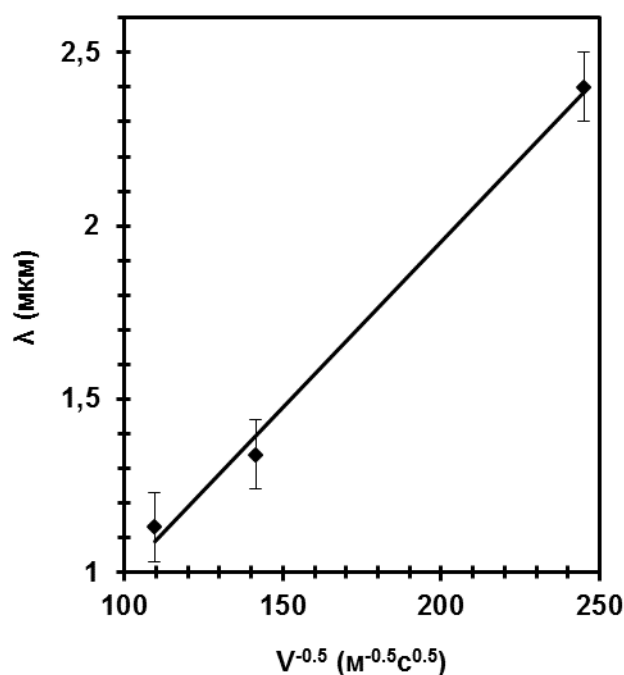


Рисунок 3.13 - Залежність параметра структури спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$  від оберненого кореня квадратного швидкості кристалізації

### 3.1.2.2 Хімічний аналіз

Хімічний аналіз зразків легованих кремнієм спрямовано закристалізованих сплавів  $B_4C-TiB_2$ , проведений за допомогою EDS приставки електронного мікроскопа (рис. 3.14), показав, що загальний вміст кремнію у всіх виплавлених зразках складає менше 1 мас.%. Причому, у матричній фазі його кількість коливається у межах 0,03-0,07 мас.% в залежності від кількості введеної легуючої добавки, а в армуючій фазі – 0,23-0,35 мас.%.

Наявність кремнію в матричній фазі карбіду бору може бути пов'язана зі взаємодією його з вільним вуглецем, який наявний у  $B_4C$ . Такий ефект описується в роботі [133] і сприяє підвищенню механічних властивостей спечених композитів на основі карбіду бору.

Локалізація основної частини кремнію в області диборидних включень подібно до спрямовано армованих композитів системи  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  (рис. 3.4 – 3.6) може свідчити про його сегрегацію на міжфазних границях завдяки їх підвищеній вільній поверхневій енергії. Оскільки рівень співпадіння періодів борних підградек у карбіді бору і дибориду титану значно нижчий ніж у гексабориду лантану і дибориду титану [4, 10, 43], то, відповідно, і рівень вільної поверхневої енергії на міжфазній границі спрямовано закристалізованих сплавів  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  буде вищим ніж у сплавів системи  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ , а значить кремній повинен активніше сегрегувати в області диборидних включень у  $\text{B}_4\text{C}$ . З іншого боку, оскільки поперечний розмір включень диборидів та відстань між ними у матриці з гексабориду лантану (рис. 3.3) є меншими ніж у матриці з карбіді бору (рис. 3.12), то площа міжфазної поверхні, відповідно, буде більшою у композитів системи  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ . Тому і сумарна концентрація кремнію у системи з матрицею з гексабориду лантану буде вищою ніж у системи  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  (рис. 3.4 - 3.6, 3.14).

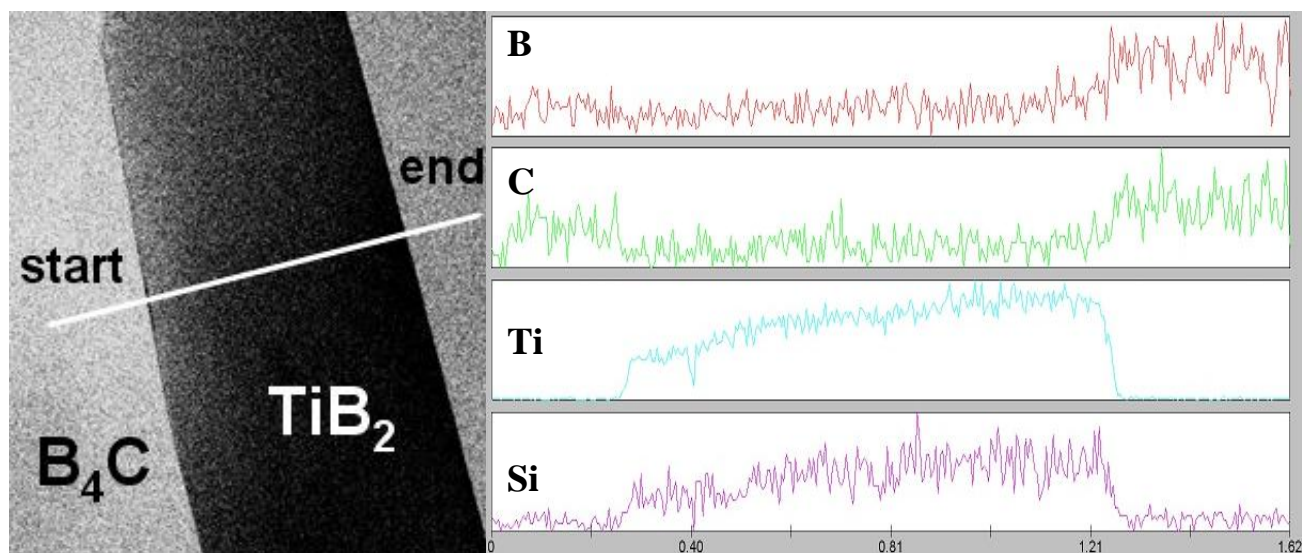


Рисунок 3.14 – Лінійний елементний аналіз в області включення дибориду титану у спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  легованого 3 об.% кремнію ( $V = 5$  мм/хв.)

З метою більш детального аналізу місцезнаходження кремнію в області диборидних включень було проведено дослідження з використанням трансмісійної електронної мікроскопії високої роздільної здатності.

Аналіз хімічного складу показав, що можливі два варіанти:

1. кремній знаходиться на поверхні диборидних включень;
2. кремній може проникати у кристалічну структуру дибориду титану.

Проте, перший варіант явно не підтверджується відповідно до аналізу мікроструктури високої роздільної здатності (рис. 3.15 а). Показано, що ніякого додаткового шару на міжфазній границі між карбідом бору і диборидом титану не спостерігається. З іншого боку, другий варіант теж мало ймовірний через обмежену розчинність кремнію у дибориді титану відповідно до роботи [134].

Порівняльний аналіз мікроструктури високої роздільної здатності легованого (рис. 3.15 а) і нелегованого (рис. 3.15 б) спрямовано закристиалізованих евтектичних сплавів системи  $B_4C-TiB_2$  показав, що для легованого композиту характерні чіткі бездефектні когерентні міжфазні границі, тоді як для нелегованого – дефектні міжфазні границі з меншим ступенем когерентності. Таким чином, можна стверджувати, що легування кремнієм сприяє формуванню більш когерентних міжфазних границь у спрямовано закристиалізованих евтектичних сплавах системи  $B_4C-TiB_2$ . З енергетичної точки зору можна припустити, що кремній сегрегуючи на границі розділу фаз знижує вільну поверхневу енергію і, таким чином, відбувається створення більш когерентних міжфазних інтерфейсів (рис. 3.15 а). Це, в свою чергу, забезпечує більшу міцність зв'язку між структурними компонентами евтектики і впливає на величину міцності міжфазної границі на зсув, що є визначальним для активації у композиційному матеріалі таких механізмів зміцнення як механізм відхилення тріщин (crack deflection) та механізм мостикування (crack bridging), які є традиційними для спрямовано закристиалізованих керамічних евтектик [9].



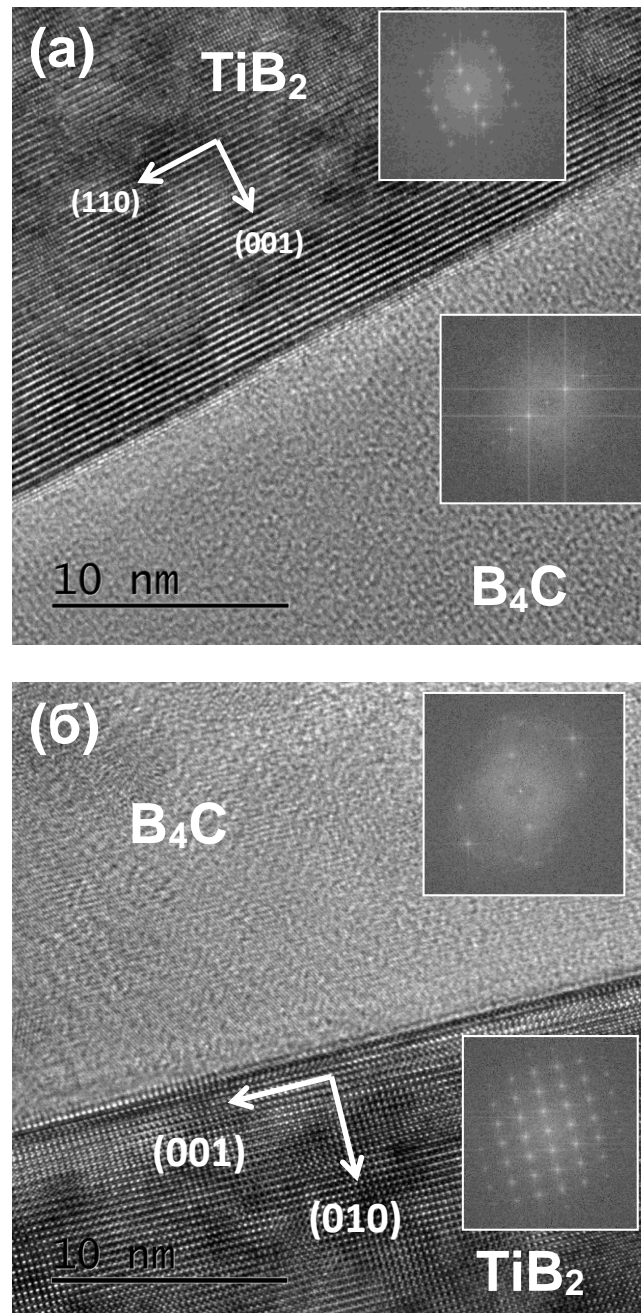


Рисунок 3.15 – Мікроструктура високої роздільної здатності міжфазної границі між карбідом бору і диборидом титану у спрямовано закристалізованому евтектичному сплаві  $\text{B}_4\text{C}$ - $\text{TiB}_2$  легованому 3 об.% кремнію (а) та нелегованому (б)

### 3.1.2.3 Механічні властивості

З метою аналізу механічних властивостей легованого кремнієм спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $V_4C-TiB_2$ , було проведено дослідження його мікротвердості, тріщиностійкості та міцності на згин в залежності від кількості легуючої добавки, швидкості кристалізації та температури випробувань.

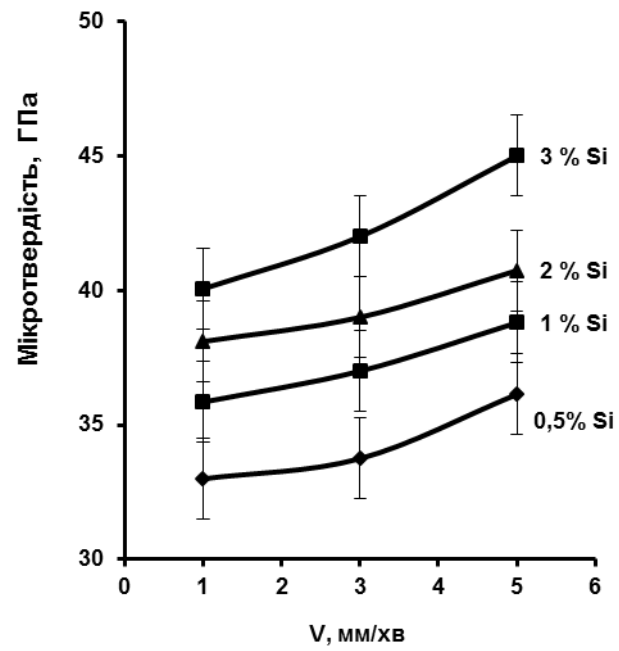
Дослідження мікромеханічних характеристик проводились на приладі Matsuzawa MXT-70 (Японія) при навантаженні на індентор 2 Н.

Експериментальні дослідження показали, що значення інтегральної мікротвердості по Вікерсу спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів  $V_4C-TiB_2$  збільшуються з підвищенням кількості легуючої добавки, а також швидкості кристалізації (рис. 3.16 а). Особливо значне збільшення показали зразки композита з 3 об.% домішки, вирощені зі швидкістю 5 мм/хв., де мікротвердість склала близько 45 ГПа.

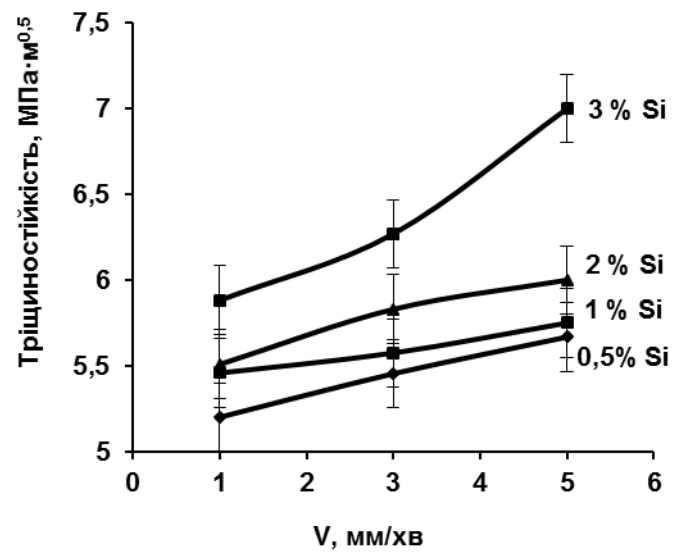
Також було досліджено тріщиностійкість одержаних зразків (рис. 3.16 б), яка аналогічно збільшується зі збільшенням кількості легуючої добавки і швидкості вирощування.

Таку зміну мікромеханічних характеристик можна пояснити зміною характеру мікроструктури – тобто зменшення розміру включень та відстані між ними (рис. 3.12, 3.13) приводить до підвищення інтегральної мікротвердості та тріщиностійкості легованих композитів (рис. 3.17). В даному випадку, утворення додаткових границь розділу, спричинене подрібненням структури, сприяє підвищенню твердості композиту завдяки ефекту подібному до ефекту Холла-Петча [135]. Оскільки для непластичних матеріалів твердість характеризує саме опір руйнуванню, то наявність додаткових перепон у вигляді границь розділу на шляху руху тріщини, спричиняє підвищення енергії руйнування і, як наслідок, інтегральної мікротвердості композиту. Аналогічна ситуація спостерігається і для тріщиностійкості – утворення додаткових границь розділу сприяє додатковій активації механізмів відхилення, мостикування або зупинки тріщин.





а



б

Рисунок 3.16 – Залежність мікротвердості (а) та тріщиностійкості (б) від швидкості кристалізації легованих кремнієм спрямовано армованих композитів системи  $V_4C-TiB_2$

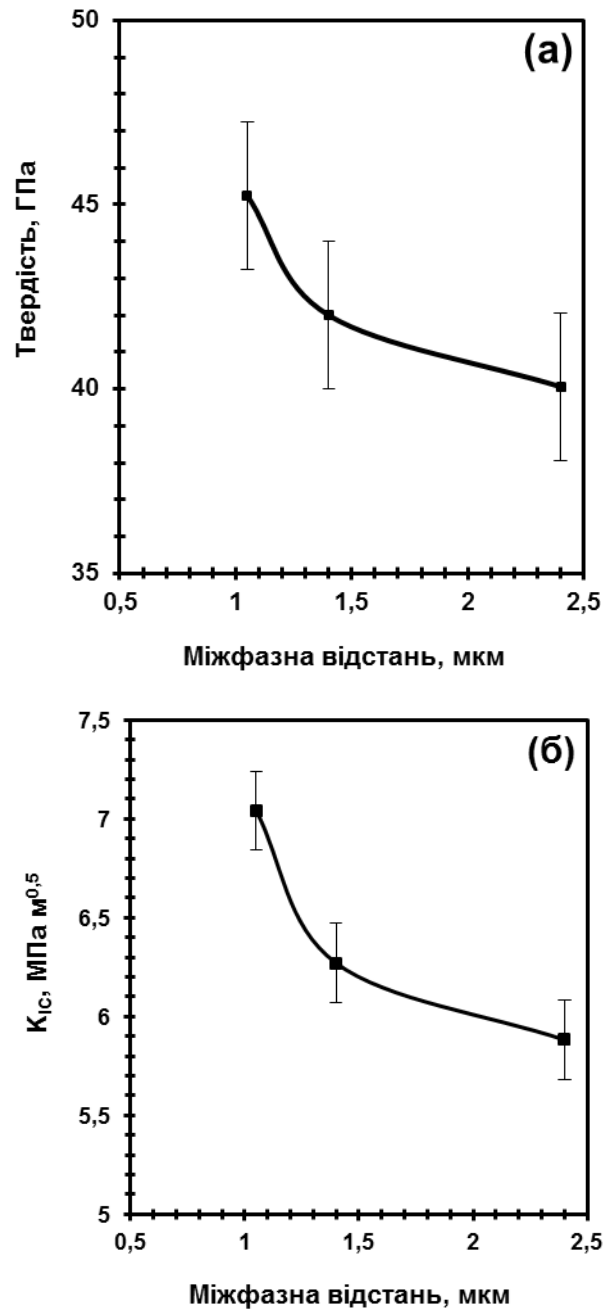


Рисунок 3.17 - Залежність інтегральної мікротвердості (а) та тріщиностійкості (б) спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$  легованого 3 об.% кремнію від параметра структури ( $\lambda$ )

Дослідження міцності на згин легованого кремнієм спрямовано закристилізованого евтектичного сплаву  $V_4C-TiB_2$  проводилося при кімнатній температурі та при 1600 °С. Дослідження показали (рис. 3.18), що збільшення кількості легуючої добавки приводить до значного збільшення міцності композитів, яка досягає 460 МПа при кімнатній температурі і 487 МПа при 1600 °С для зразків легованих 3 об.% кремнію вирощених зі швидкістю 5 мм/хв., що майже вдвічі більше ніж для аналогічних нелегованих композитів [136]. Деяке збільшення міцності при підвищених температурах можна пояснити появою мікропластичної деформації у фазових складових спрямовано закристилізованого евтектичного сплаву  $V_4C-TiB_2$  при 1600 °С [136].

Збільшення міцності легованого кремнієм спрямовано армованого композиту системи  $V_4C-TiB_2$  задовільно співпадає з аналогічними залежностями для мікромеханічних характеристик (рис. 3.16, 3.17) і може бути пояснене змінами у характері мікроструктури – зменшенням розмірів включень та відстані між ними (рис. 3.12, 3.13, 3.19). Логічно припустити, що при цьому зростає досконалість структури як матричної фази, так і армуючої, які знаходяться у переважно монокристалічному стані, і вони мають значно менше різного роду дефектів, які при цьому мають менші розміри. А оскільки і карбід бору і диборид титану при кімнатних температурах руйнуються абсолютно крихко, то за теорією Гріффітса повинне збільшуватись напруження руйнування матеріалу, яке є обернено пропорційною до кореня квадратного з лінійного розміру дефекту [127]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2\gamma E}{\pi c}}, \quad (3.3)$$

де  $\sigma$  – напруження руйнування матеріалу,  $\gamma$  – питома поверхнева енергія,  $E$  – модуль пружності,  $c$  – лінійний розмір дефекту.

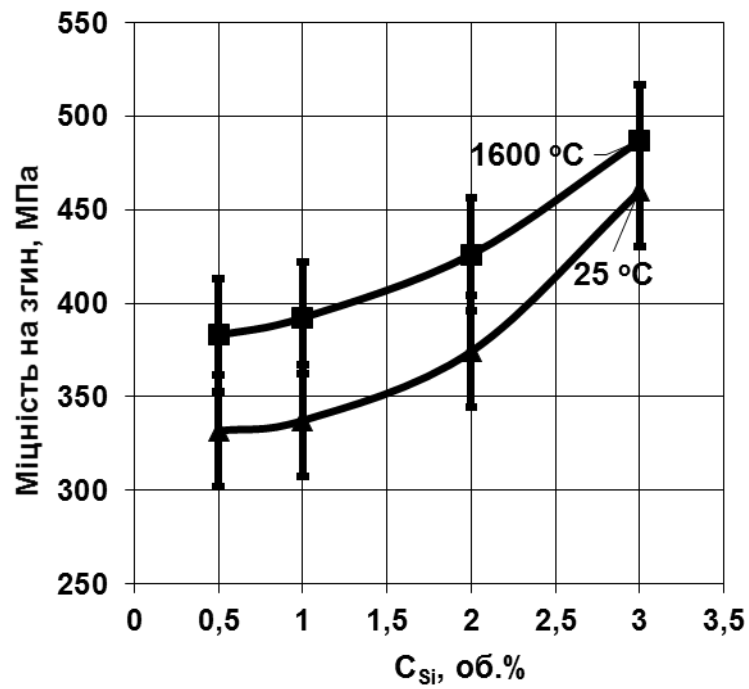


Рисунок 3.18 – Міцність на згин легованих кремнієм спрямовано армованих композитів системи  $B_4C-TiB_2$

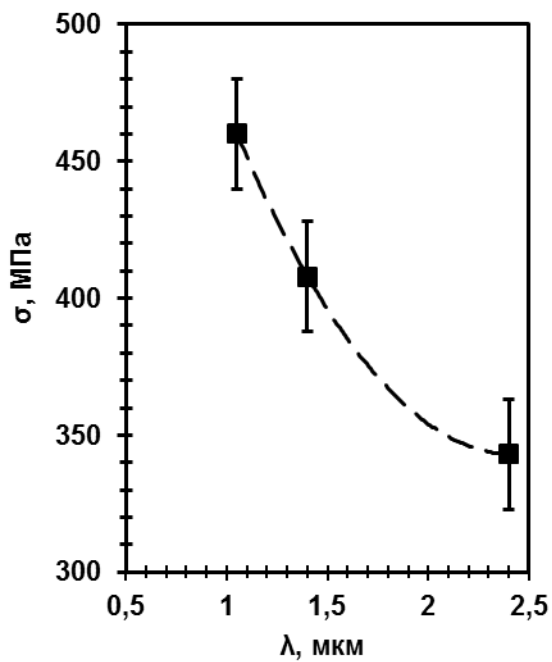


Рисунок 3.19 – Залежність міцності на згин спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$  легованого 3 об. % кремнію від параметра структури ( $\lambda$ )

Також при цьому зростає площа контактної поверхні між матричною фазою та включеннями дибориду титану і, відповідно, збільшується величина сили тертя, що забезпечує зчеплення матриці з волокном [10]. На міцність зчеплення також впливає той факт, що коефіцієнт термічного розширення карбіду бору менший ніж у дибориду титану [125]. Тому під час охолодження в матриці композиту виникають внутрішні залишкові стискаючі напруження, які приводять до відхилення тріщини при руйнуванні, і, таким чином, збільшують енергію руйнування матеріалу.

Фрактографічні дослідження зразків легованого кремнієм спрямовано армованого композиту системи  $V_4C-TiB_2$ , випробуваних при кімнатній температурі, вказують на чисто крихке руйнування і не показують видимої пластичної деформації (рис. 3.20 а). Зразки випробувані при 1600 °С теж показують в основному крихкий характер руйнування, але на певних ділянках спостерігається висмикування армуючих включень, на що вказують прогалини, а також виступаючі над поверхнею матричної фази волокна та пластини дибориду титану (рис. 3.20 б). Така поведінка матеріалу може свідчити як про релаксацію внутрішніх залишкових напружень, так і про наявність пластичної деформації у монокристалічних включеннях дибориду титану, чого не спостерігалось у нелегованого спрямовано армованого композиту системи  $V_4C-TiB_2$  [136]. З погляду на те, що кремній у сплаві знаходиться переважно на міжфазній поверхні (рис. 3.14), можна зробити висновок, що легуюча добавка є основною причиною підвищення пластичності композиту, наприклад, по механізму міжфазного проковзування.

Таким чином можна зробити висновок, що легування спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $V_4C-TiB_2$  кремнієм сприяє подрібненню його структури, а також підвищенню його механічних властивостей. Міцність на згин легованого 3 об.% кремнію композиту при цьому збільшується майже в 2 рази в порівнянні з нелегованим і досягає 460 МПа при кімнатній температурі та 487 МПа при 1600 °С.

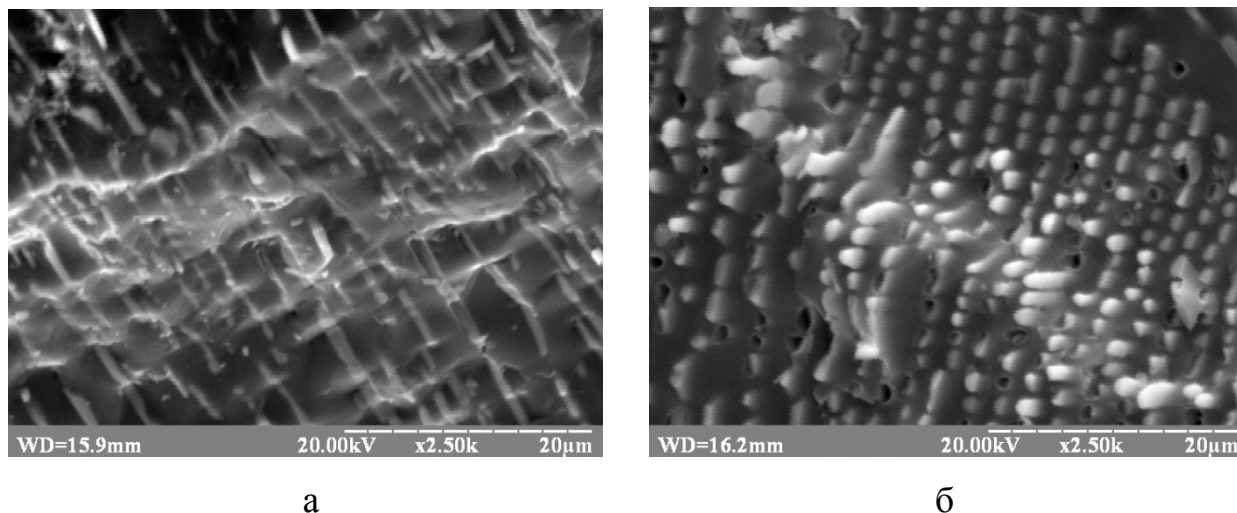


Рисунок 3.20 – Поверхні руйнування легованого кремнієм спрямовано армованого композиту системи  $B_4C-TiB_2$  зруйнованого при 20 °C (а) та 1600 °C (б)

### 3.2 Вплив легування алюмінієм на мікроструктуру та механічні властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів

Відомо, що алюміній є дуже хімічно активним матеріалом, який при взаємодії з вільним бором та сполуками, що його вміщують, інтенсивно утворює бориди алюмінію, особливо  $AlB_{12}$  [137]. Це, в свою чергу, повинно додатково сприяти зміцненню матеріалу, оскільки цей борид має високу твердість та модуль пружності [125].

#### 3.2.1 Структура та властивості спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву $LaB_6-TiB_2$ легованого алюмінієм

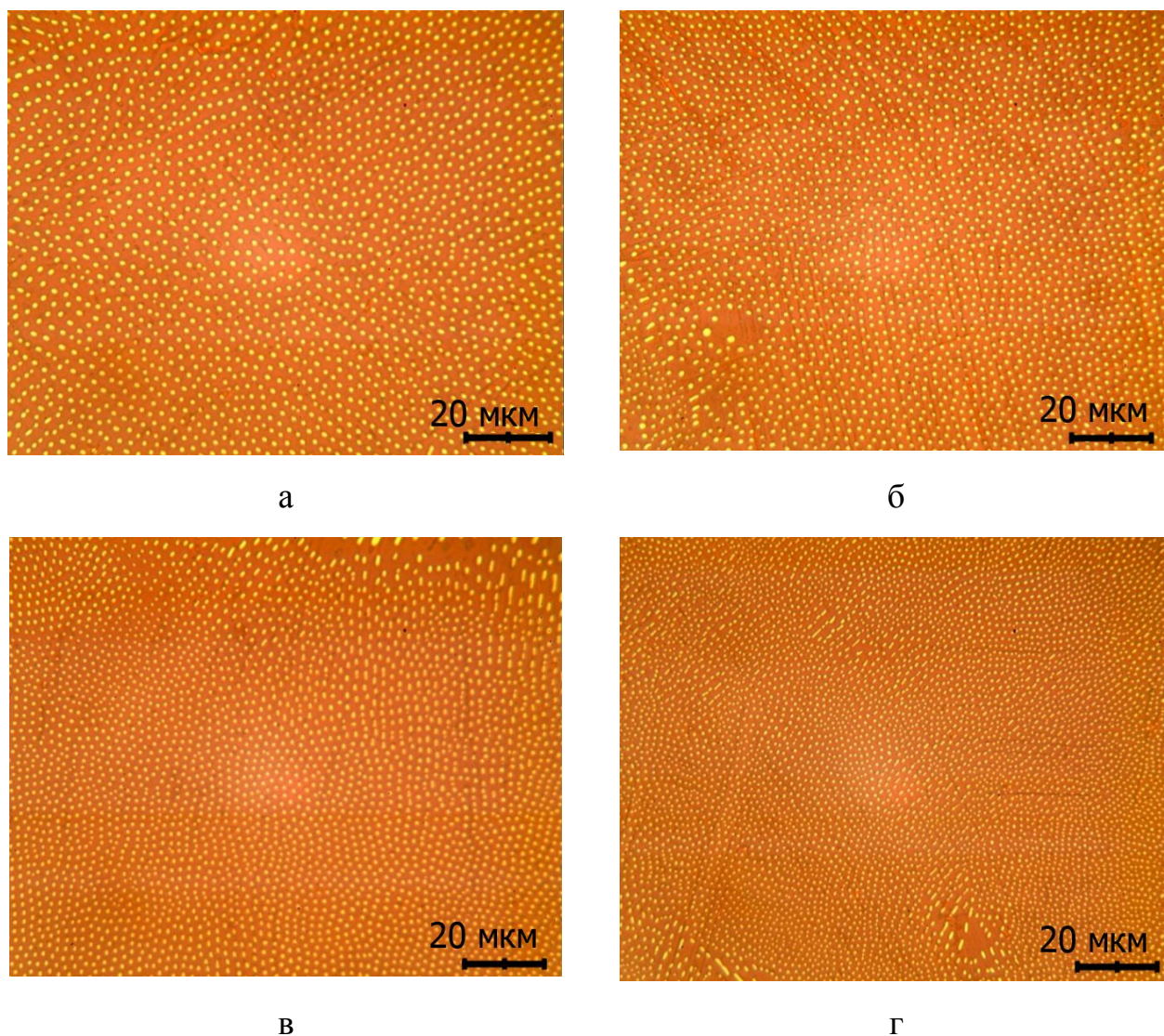
##### 3.2.1.1 Аналіз мікроструктури

З метою визначення закономірностей формування структури та властивостей легованого спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву



$\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ , було проведено дослідження впливу домішок 0,5; 1; 2 і 3 об. % алюмінію на його структуру та властивості [138].

Аналіз мікроструктури спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву системи  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ , легованого алюмінієм, показав, що в усьому діапазоні концентрацій та швидкостей кристалізації він представляє собою матрицю з гексабориду лантану армовану стержневими включеннями із дибориду титану (рис. 3.21). Причому волокна орієнтовані переважно вздовж напрямку кристалізації.



а – 0,5 об. % Al; б – 1 об. % Al; в – 2 об. % Al; г – 3 об. % Al

Рисунок 3.21 – Мікроструктура спрямовано армованих композитів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  з домішкою алюмінію, отриманих за швидкості кристалізації 1 мм/хв.

Методами кількісного металографічного аналізу мікроструктури легованих спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  встановлені залежності діаметра диборидних включень та їх кількості від кількості доданого алюмінію (рис. 3.22). Показано, що збільшення кількості легуючої добавки приводить до зменшення діаметра та збільшення кількості диборидних включень (рис. 3.21, 3.22).

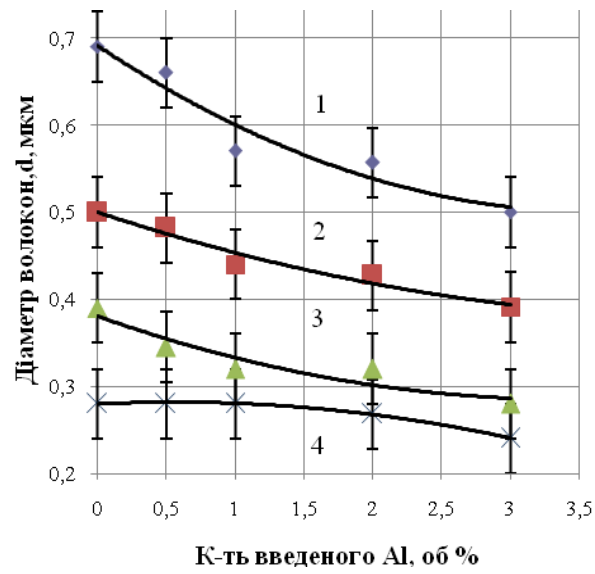
Таку поведінку можна пояснити тим, що підвищення вмісту алюмінію приводить до зменшення в'язкості розплаву на фронті кристалізації. Таким чином, в розплаві евтектичного складу більш енергетично вигідним стає утворення диборидного включення з меншою поверхнею, тобто з меншим діаметром, а кількість зародків волокон збільшується [114].

Збільшення швидкості кристалізації, в свою чергу, також приводить до зменшення середнього діаметра волокон та збільшення їх кількості, що задовільно співпадає з теоретичними уявленнями для спрямовано закристалізованих евтектик [2, 10, 114].

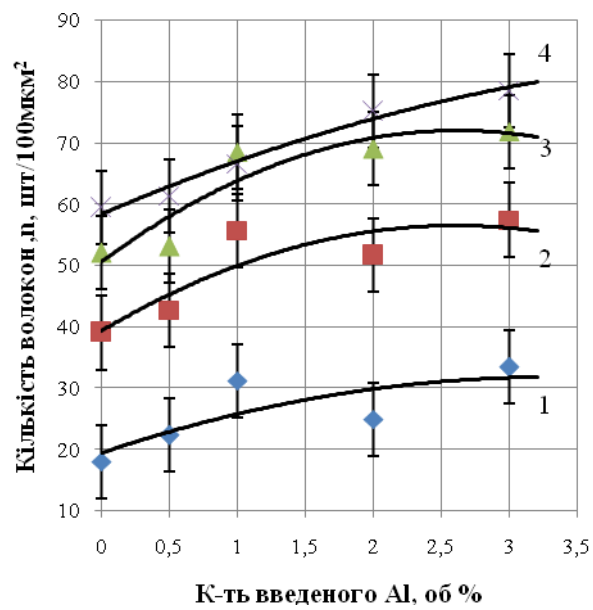
### 3.2.1.2 Хімічний аналіз

З метою аналізу хімічного складу легованого алюмінієм спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  було проведено загальний та локальний рентгеноспектральний аналіз одержаних композитів за допомогою EDS приставки електронного мікроскопа. Дослідженнями виявлено в середньому 0,04 - 0,05 мас. % алюмінію у складі спрямовано армованих композитів після зонної плавки. Для виявлення місцезнаходження легуючої добавки було проведено аналіз окремо у матричній фазі, в об'ємі волокна і на границі включення-матриця (рис. 3.23 (а)). Дослідження показали, що зі збільшенням кількості введенного алюмінію його концентрація на границі включення-матриця помітно зростає з 0,01 до 0,09 мас. %, тоді як у матриці і у об'ємі волокна вона майже не змінюється і становить в середньому 0,04 - 0,05 мас. % (рис. 3.23 (б)).





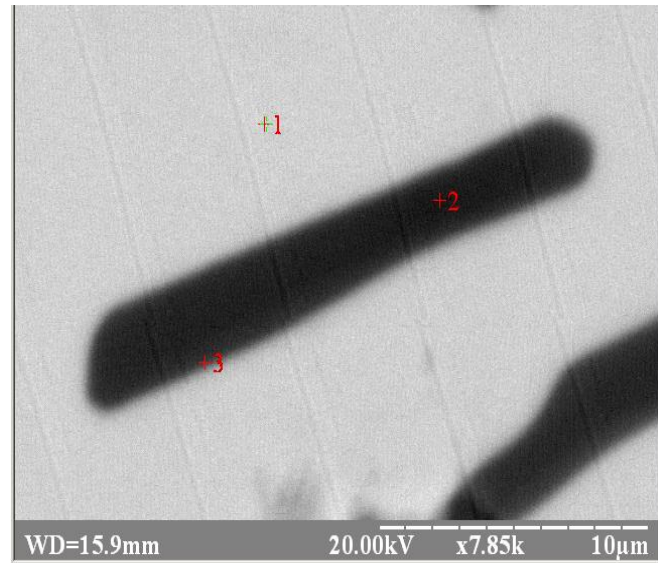
а



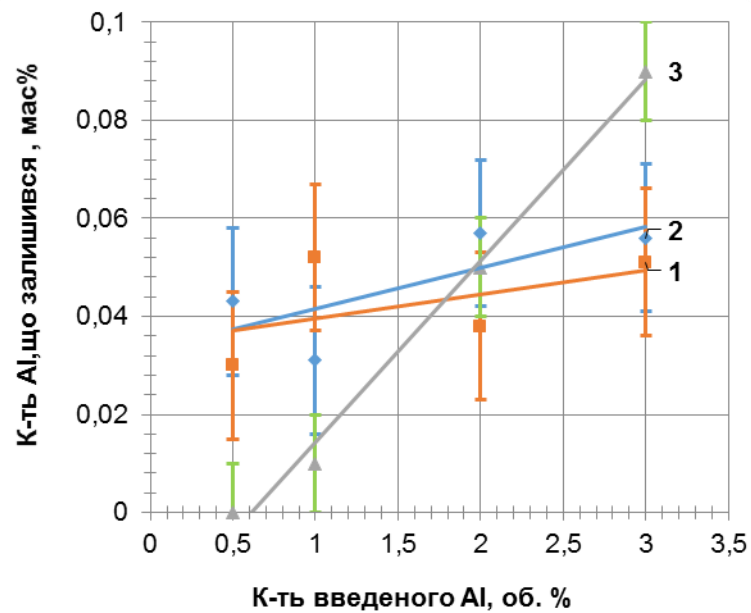
б

1 – 1 мм/хв; 2 – 4 мм/хв; 3 – 6 мм/хв; 4 – 9 мм/хв.

Рисунок 3.22 – Залежність діаметра (а) та кількості (б) волокон дибориду титану від вмісту алюмінію в шихті та швидкості кристалізації легованого спрямовано армованих композитів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$



а



б

Рисунок 3.23 – Мікроструктура легovanого спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6$ - $\text{TiB}_2$  (а) та залежність концентрації алюмінію у композитах від кількості введенної легуючої добавки: 1 -  $\text{LaB}_6$ , 2 -  $\text{TiB}_2$ , 3 - границя включення-матриця

Локалізація основної частини алюмінію в області близькій до міжфазної границі матриця – диборидні включення подібно до локалізації кремнію у спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  (рис. 3.4 – 3.6) може свідчити про його сегрегацію на міжфазних границях завдяки їх підвищеній вільній поверхневій енергії.

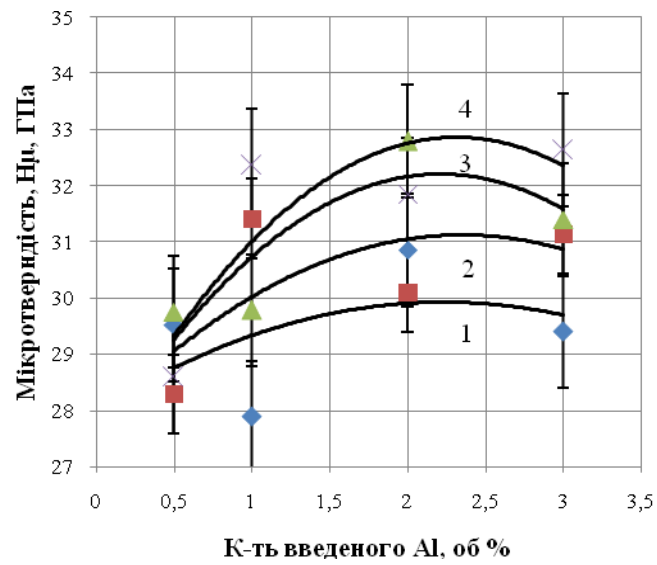
### 3.2.1.3 Механічні властивості

З метою аналізу механічних властивостей легованого алюмінієм спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ , було проведено дослідження його мікротвердості, тріщиностійкості та міцності на згин в залежності від кількості легуючої добавки.

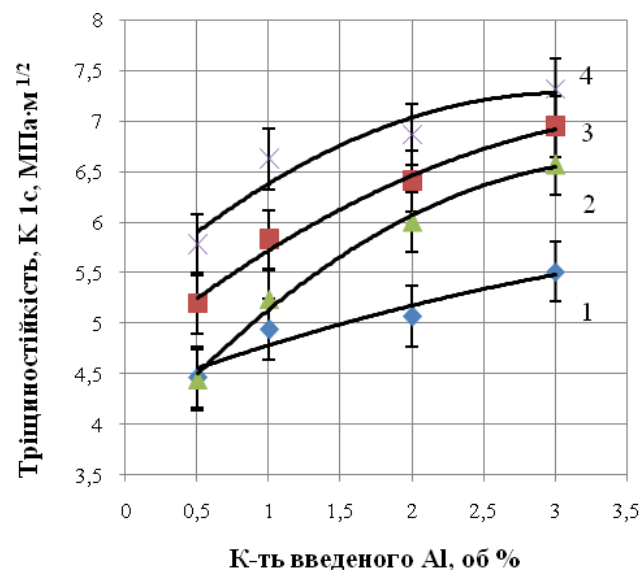
Дослідження мікромеханічних характеристик проводились на приладі Matsuzawa MXT-70 (Японія) при навантаженні на індентор 2 Н.

Експериментальні дослідження показали, що значення інтегральної мікротвердості по Вікерсу спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  збільшуються з підвищенням кількості легуючої добавки, а також швидкості кристалізації (рис. 3.24 (а)). Такі ж залежності отримані і для тріщиностійкості одержаних зразків, яка аналогічно збільшується зі збільшенням кількості легуючої добавки і швидкості вирощування (рис. 3.24 (б)). Підвищення мікромеханічних характеристик легованого алюмінієм спрямовано армованого композиту системи  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  (рис. 3.24) може бути пояснене змінами у характері мікроструктури – зменшенням розмірів включень та відстані між ними (рис. 3.22) подібно до легованих кремнієм сплавів.

З іншого боку зміна хімічного складу на міжфазній границі, а саме наявність у ній алюмінію, може також привести до значного впливу на механічні властивості композиту в цілому.



а



б

1 – 1 мм/хв; 2 – 4 мм/хв; 3 – 6 мм/хв; 4 – 9 мм/хв

Рисунок 3.24 – Залежність інтегральної мікротвердості (а) та тріщиностійкості (б) від вмісту алюмінію в шихті для зразків  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  з різною швидкістю кристалізації

Дослідження міцності на згин показали, що збільшення кількості алюмінію приводить до підвищення міцності легованих композитів до 392 МПа при кімнатній температурі і 407 МПа при 1600 °С в порівнянні з аналогічно вирощеними нелегованими (рис. 3.25) [123], що задовільно корелює зі зміною параметрів мікроструктури (рис. 3.22) та аналогічним збільшенням мікромеханічних властивостей (рис. 3.24).

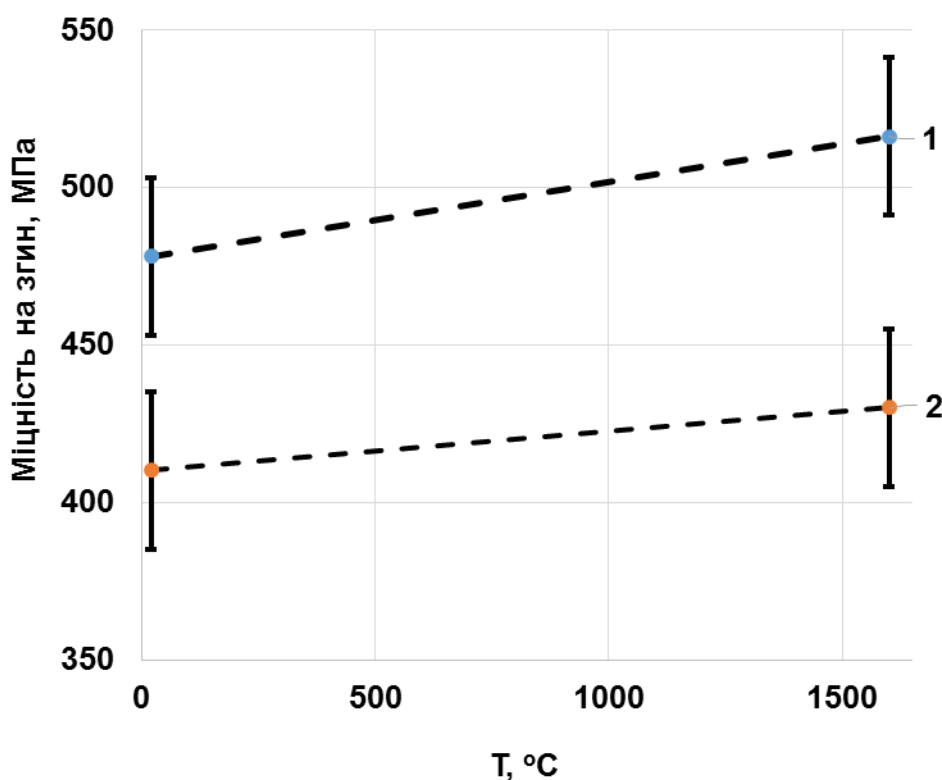


Рисунок 3.25 – Температурна залежність міцності на згин легованого алюмінієм (1) і нелегованого (2) спрямовано армованого композиту системи  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$

### 3.2.2 Структура та властивості спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву $\text{V}_4\text{C-TiB}_2$ легованого алюмінієм

#### 3.2.2.1 Аналіз мікроструктури

З метою визначення закономірностей формування структури та властивостей легованого спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $V_4C-TiB_2$ , було проведено дослідження впливу домішок 0,5; 1; 2 і 3 об. % алюмінію на його структуру та властивості.

Мікроструктура спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву системи  $V_4C-TiB_2$ , легованого алюмінієм, в усьому діапазоні концентрацій та швидкостей кристалізації являють собою матрицю з карбіду бору, армовану пластинчатими включеннями із дибориду титану (рис. 3.26). Причому зі збільшенням кількості введеної домішки алюмінію спостерігається зменшення розмірів пластин та відстаней між ними (рис. 3.27), подібно до спрямовано армованого композиту  $LaB_6-TiB_2$  (рис. 3.22).

Збільшення швидкості кристалізації, також приводить до зменшення середнього розміру пластин (рис. 3.27) та збільшення їх кількості, що задовільно співпадає з теоретичними уявленнями для спрямовано закристалізованих евтектик [2, 114].

### 3.2.2.2 Хімічний аналіз

З метою аналізу хімічного складу легованого алюмінієм спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $V_4C-TiB_2$  було проведено загальний та локальний рентгеноспектральний аналіз одержаних композитів за допомогою EDS приставки електронного мікроскопа. Дослідженнями виявлено в середньому 0,02 - 0,04 мас. % алюмінію у складі спрямовано армованих композитів після зонної плавки. Для виявлення місцезнаходження легуючої добавки було проведено загальний аналіз (mapping) хімічного складу композиту (рис. 3.28). Дослідження показали, що алюміній у спрямовано закристалізованому сплаві  $V_4C-TiB_2$ , подібно до сплавів легованих кремнієм, локалізується в області міжфазних границь, що можна пояснити наявністю там вільної поверхневої енергії через неспівпадіння періодів борних підґраток карбіду бору і дибориду титану.

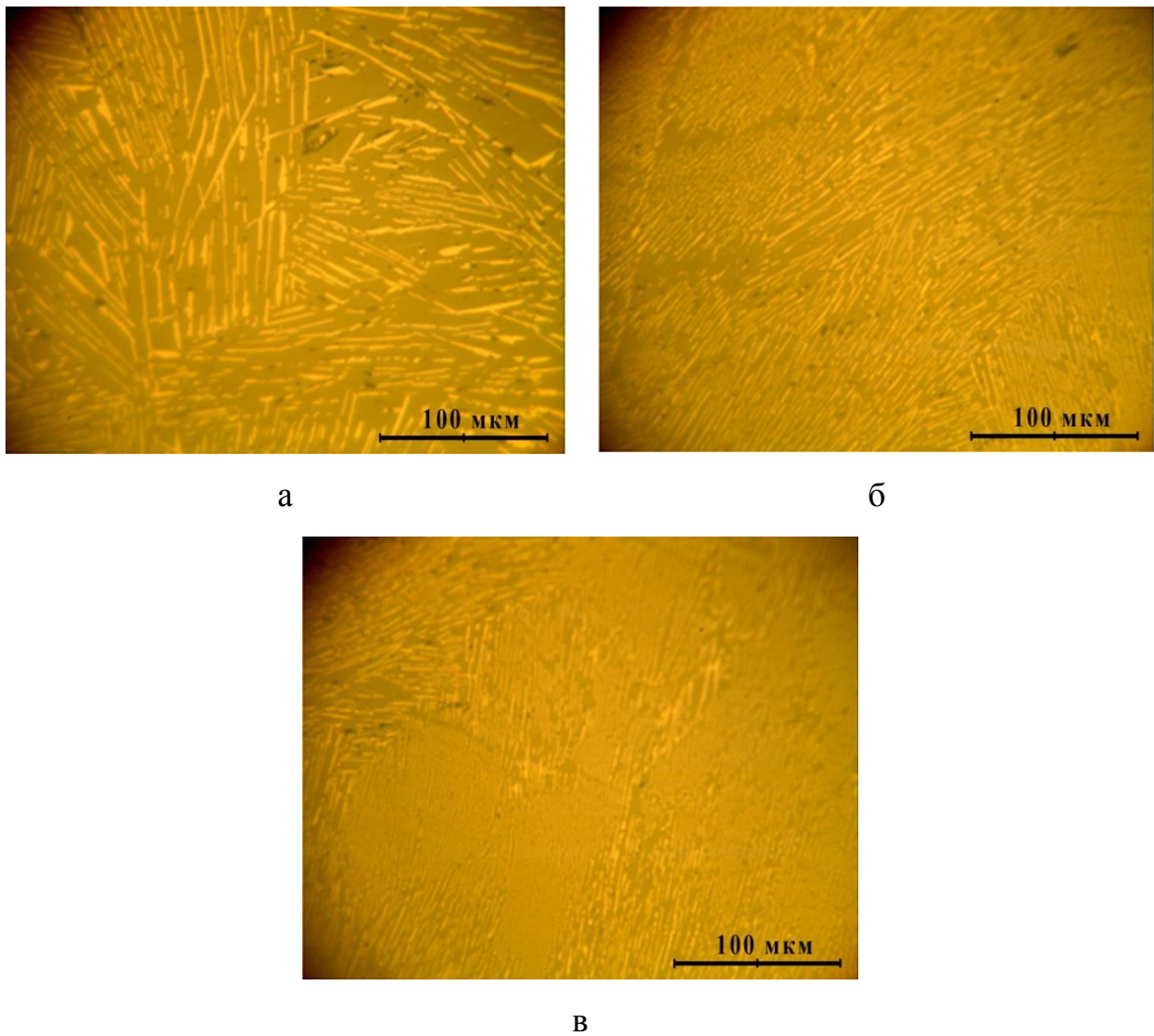
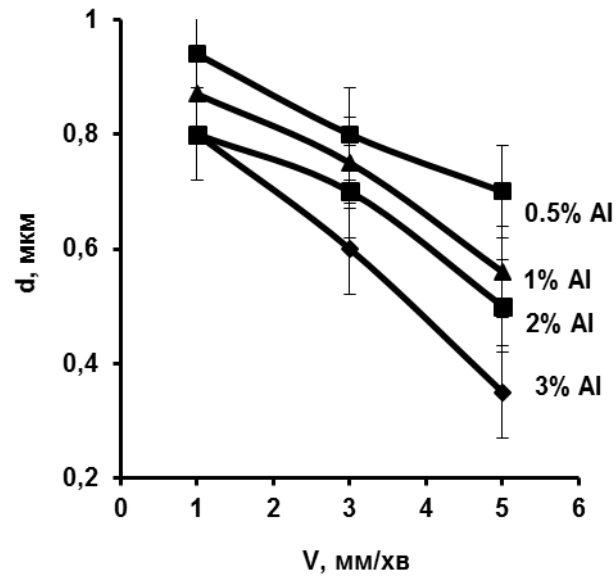
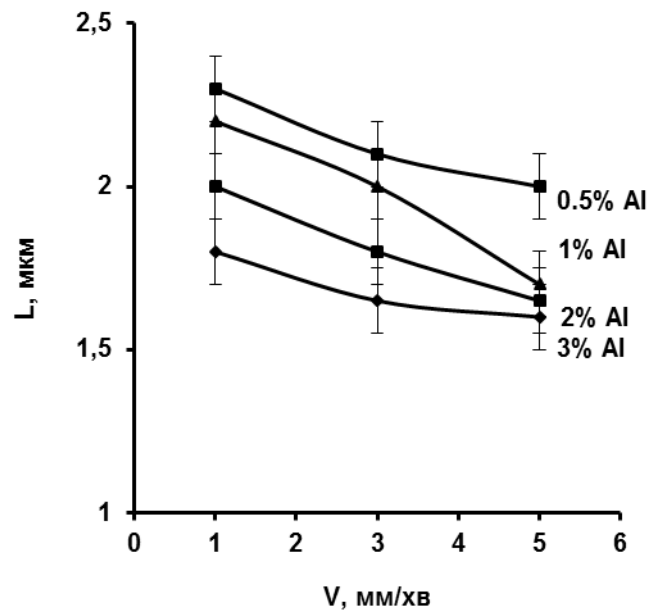


Рисунок 3.26 – Мікроструктура спрямовано армованих композитів  $B_4C$ - $TiB_2$  з домішкою алюмінію 0.5 (а), 1 (б) і 3 (в) об.%



а



б

Рисунок 3.27 - Залежність діаметра включень (а) та відстані між ними (б) від швидкості кристалізації легованих алюмінієм спрямовано армованих композитів системи  $\text{V}_4\text{C-TiB}_2$



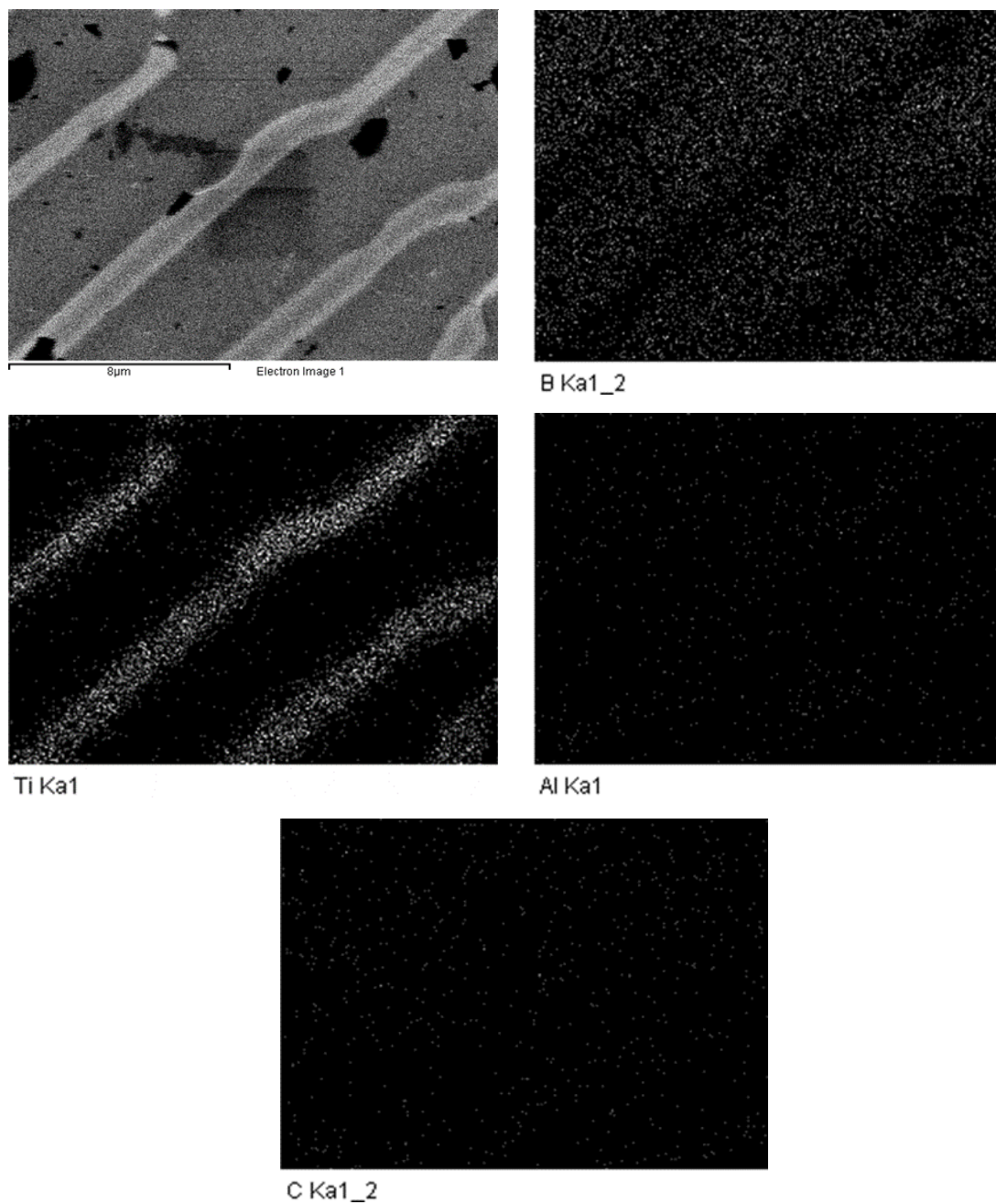


Рисунок 3.28 – EDS меппінг спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$  з домішкою 3 об.% алюмінію

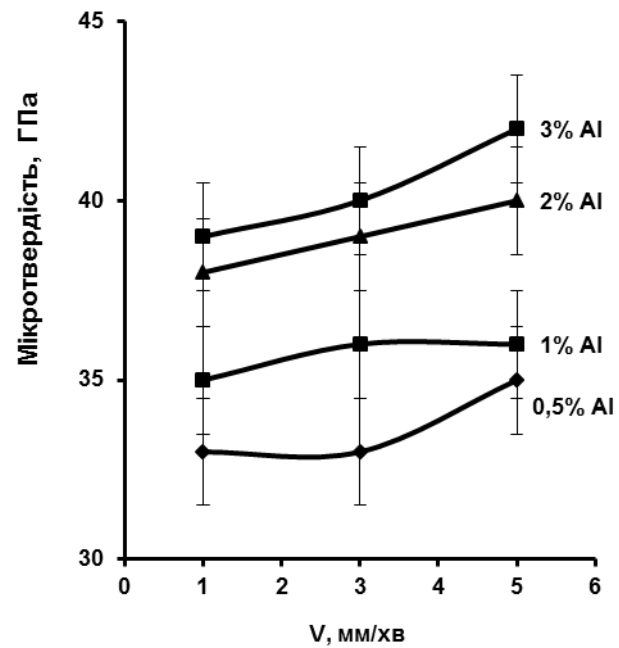
### 3.2.2.3 Механічні властивості

З метою аналізу механічних властивостей легованого алюмінієм спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $V_4C-TiB_2$ , було проведено дослідження його мікротвердості, тріщиностійкості та міцності на згин в залежності від кількості легуючої добавки.

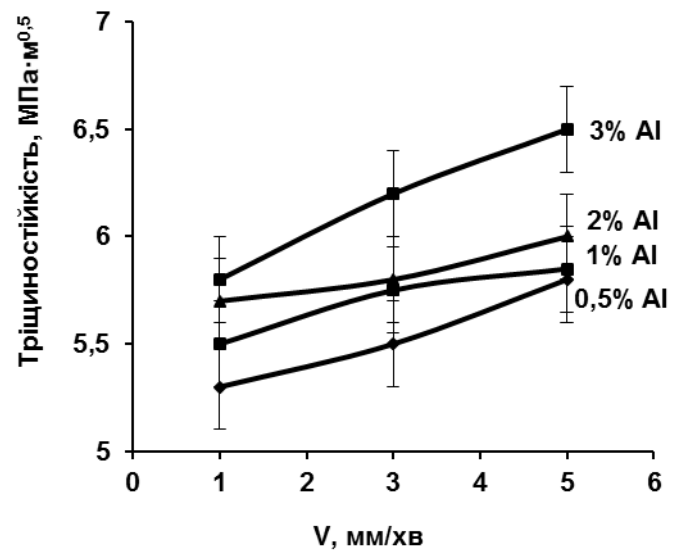
Експериментальні дослідження показали, що значення інтегральної мікротвердості по Вікерсу спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи  $V_4C-TiB_2$  збільшуються з підвищенням кількості легуючої добавки та швидкості кристалізації (рис. 3.29 а). Схожі залежності отримані і для тріщиностійкості одержаних зразків, зі збільшенням кількості легуючої добавки і швидкості вирощування тріщиностійкості збільшується (рис. 3.29 б). Таке підвищення мікромеханічних властивостей можна пояснити змінами мікроструктурних характеристик композитів: зменшенням розмірів включень та відстані між ними (рис. 3.27).

Дослідження міцності на згин показали, що збільшення кількості алюмінію призводить до підвищення міцності легованих композитів до 256 МПа при кімнатній температурі і 289 МПа при 1600 °С в порівнянні з аналогічно вирощеними нелегованими (рис. 3.30) [136], що задовільно корелює зі зміною параметрів мікроструктури (рис. 3.27) та аналогічним підвищенням мікромеханічних властивостей (рис. 3.29).

Порівняння механічних властивостей спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $V_4C-TiB_2$ , легованого алюмінієм і кремнієм, показує, що додавання кремнію сприяє більш значному підвищенню міцності на згин (рис. 3.18) композиту ніж при додаванні алюмінію (рис. 3.30), як при кімнатній температурі, так і при температурі 1600 °С. При цьому мікромеханічні властивості у обох випадках – майже однакові (рис. 3.16, 3.29). Причиною такої поведінки може бути як більш дрібна мікроструктура легованого кремнієм композиту (рис. 3.12, 3.27), так і сприятливий вплив добавок кремнію на матричну фазу карбиду бору, детально описаний у роботі [133].



а



б

Рисунок 3.29 – Залежність мікротвердості (а) та тріщиностійкості (б) від швидкості кристалізації легованих кремнієм спрямовано армованих композитів системи  $V_4C-TiB_2$

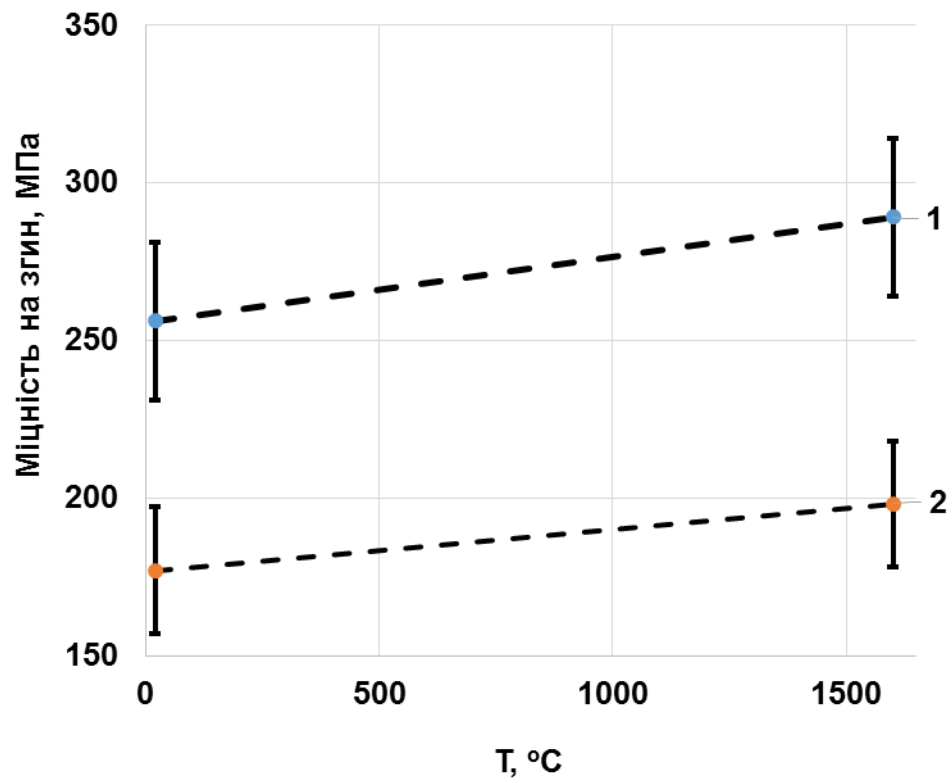


Рисунок 3.30 – Температурна залежність міцності на згин легованого алюмінієм (1) і нелегованого (2) спрямовано армованого композиту системи  $V_4C-TiB_2$

### **3.3 Вплив легування вуглецем на мікроструктуру та механічні властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів**

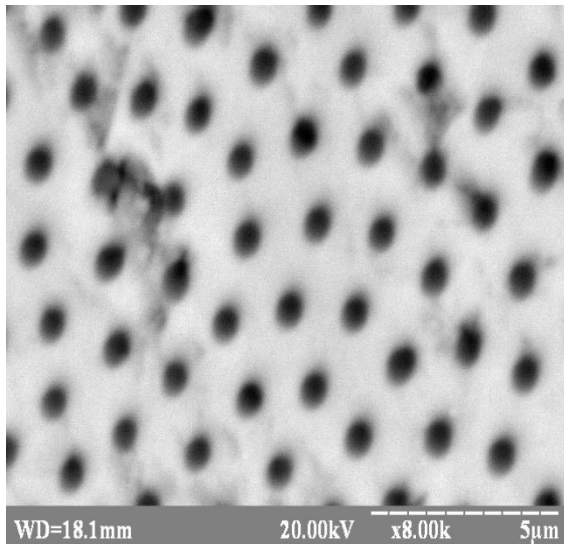
З метою дослідження впливу легування вуглецем на формування структури та властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів було проведено вирощування кристалів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  з домішками 0,5; 1; 2 та 3 об.% вуглецю.

#### **3.3.1 Аналіз мікроструктури**

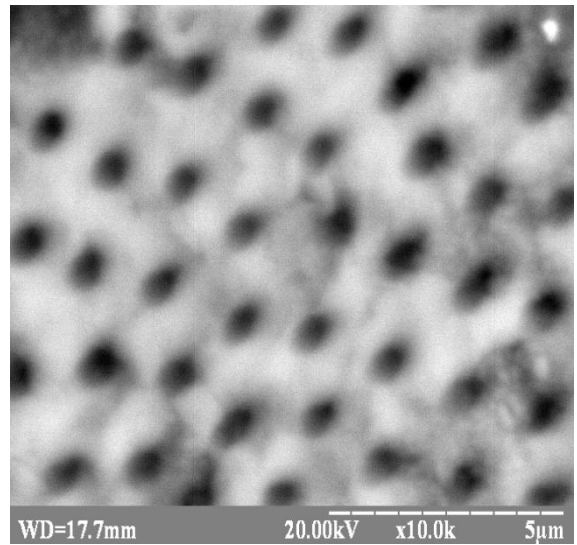
Металографічним аналізом з використанням оптичного, а також скануючого електронного мікроскопів встановлено, що мікроструктура композитів, одержаних у всьому дослідженому діапазоні, представляє собою матрицю із гексабориду лантану, спрямовано армовану волокнистими включеннями із дибориду титану (рис. 3.31).

Методами кількісного металографічного аналізу мікроструктури легованого спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  встановлені залежності діаметра диборидних включень та відстані між ними від кількості домішки вуглецю (рис. 3.32).

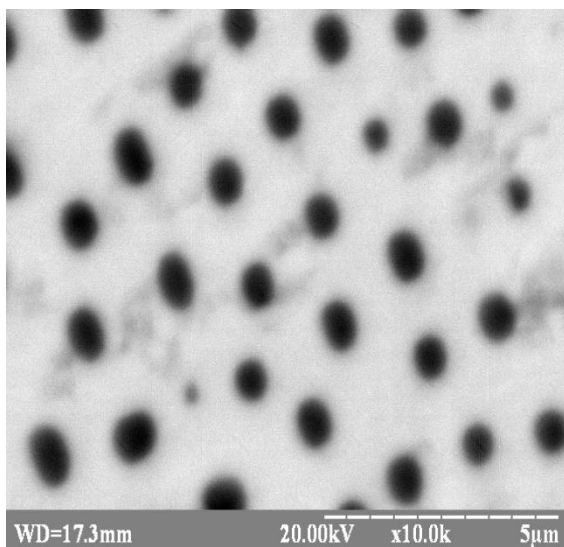
Дослідження мікроструктури спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів показали, що легування вуглецем приводить до збільшення діаметру та відстані між диборидними включеннями (рис. 3.32). Таку поведінку можна пояснити тим, що підвищення вмісту вуглецю у розплаві призводить до підвищення в'язкості розплаву. Як наслідок, уповільнюється дифузійний масоперенос, що супроводжується закономірним збільшенням діаметру волокон дибориду титану у спрямовано закристалізованому евтектичному сплаві  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  (рис. 3.32). Зниження дифузійної активності у розплаві з домішкою вуглецю в порівнянні з домішками кремнію та алюмінію можна пояснити меншим радіусом атома вуглецю в порівнянні з розмірами атомів кремнію та алюмінію.



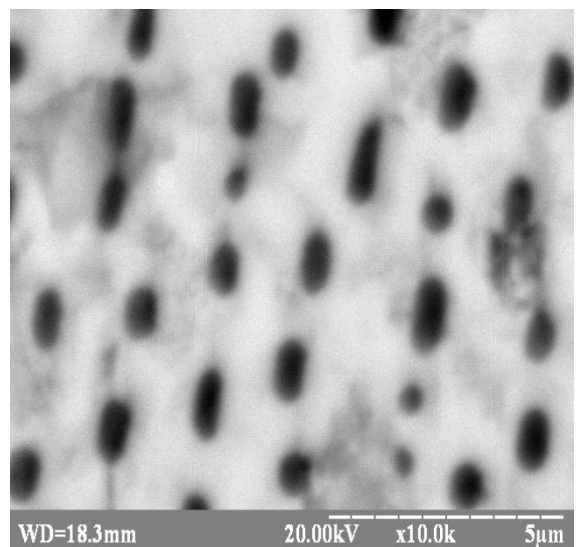
а



б

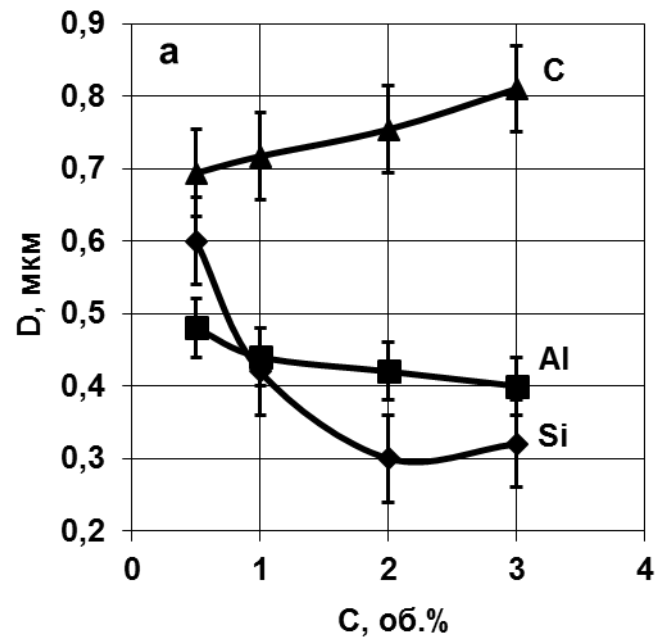


в

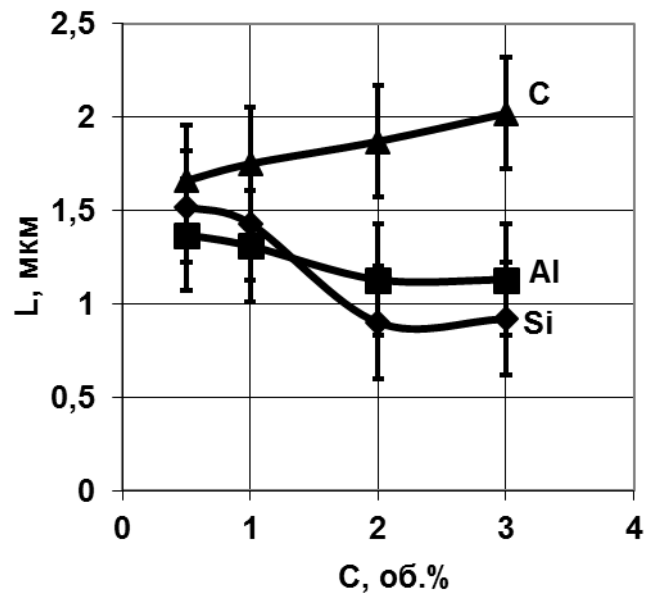


г

Рисунок 3.31 – Мікроструктура спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву системи  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  легованого вуглецем: а - 0,5 об.% С; б – 1 об.% С ; в - 2 об.% С; г - 3 об.% С



а



б

Рисунок 3.32 – Залежність діаметра волокон (а) та відстані між ними (б) у спрямовано армованому композиті системи  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  легovanому вуглецем, кремнієм та алюмінієм



Також було помічено, що спрямовано закристалізований евтектичний сплав  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ , легований вуглецем, має досить нерегулярну комірчасту структуру по поперечному перетину (рис. 3.33), що може свідчити про термодинамічну нестабільність на фронті кристалізації.

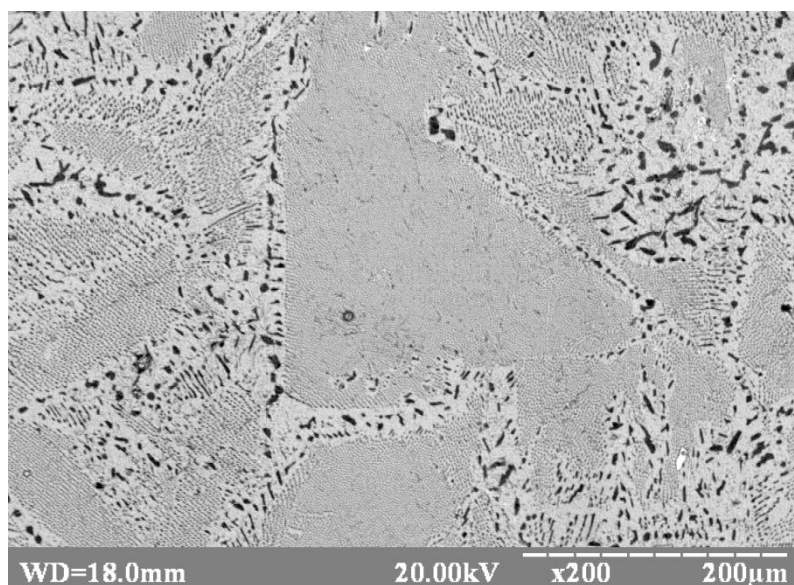


Рисунок 3.33 – Мікроструктура спрямовано-армованого композиту системи  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2\text{-0,5 об.}\% \text{C}$

Однорідність структури композиту в процесі кристалізації визначається перш за все стабільністю концентраційного переохолодження на фронті росту кристалу, яка залежить від коефіцієнту розподілу атомів металу між кристалом та розплавом, а також швидкості їх дифузійного переносу від фронту кристалізації в глибину розплаву та на ділянки фронту кристалізації диборидної фази, поблизу яких концентрація атомів металу значно менша [10]. У випадку зміни теплових умов кристалізації (переохолодження), встановлення необхідної для сумісного росту фазових складових евтектичного сплаву концентрації металевих атомів в розплаві проходить за більш тривалий час, що і спричиняє формування однофазних прошарків з чітко обмеженими краями. Таке формування структури композиту свідчить про зміну умов сумісного росту



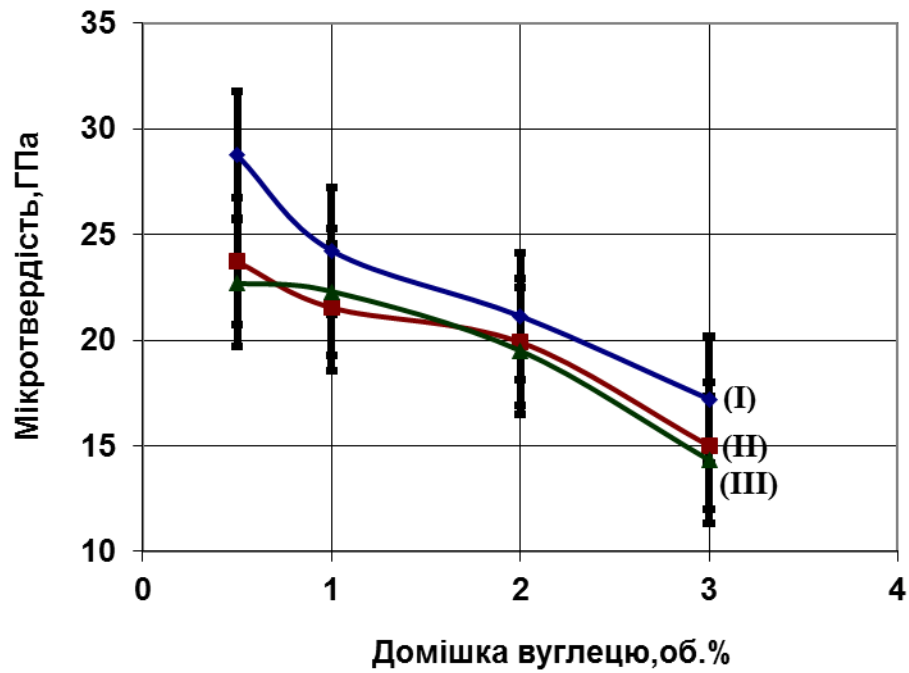
фазових складових композитів. Оскільки, як було показано [113], рушійною силою кристалізації є концентраційне переохолодження, то можна припустити, що за рахунок виникнення в об'ємах розплаву, що прилягають до фронту кристалізації перепадів густини та тиску змінюються умови масопереносу, що порушує концентраційний профіль розподілу атомів титану і, відповідно, викликає періодичні зміни швидкості росту диборидної фази.

### 3.3.2 Механічні властивості

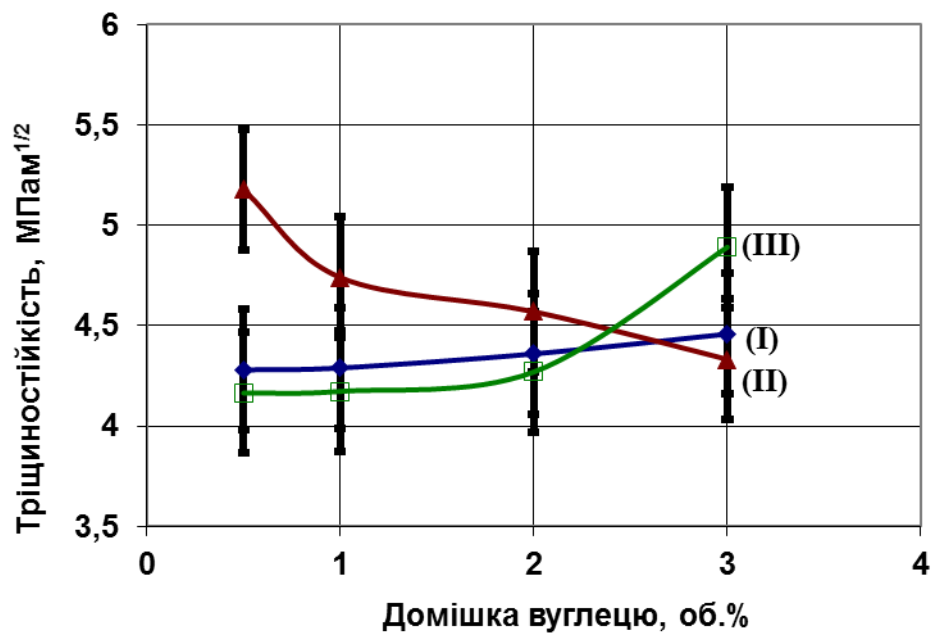
З метою аналізу механічних властивостей легованого вуглецем спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ , було проведено дослідження його мікротвердості, тріщиностійкості та міцності на згин в залежності від кількості легуючої добавки та швидкості кристалізації.

Експериментальні дослідження показали, що значення інтегральної мікротвердості по Вікерсу спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  у всіх напрямках вимірювання зменшуються (рис. 3.34 а) зі збільшенням домішки вуглецю. Одержані значення мікротвердості композита спочатку підкоряються адитивному закону по відношенню до значень мікротвердості індивідуальних складових (табл. 3.1) [10], а при збільшенні домішки вуглецю до 3 об.% значно знижуються до 12-15 ГПа (рис. 3.34 а).

Дослідження тріщиностійкості одержаних спрямовано армованих композитів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  показало значне зниження її значень в порівнянні з нелегованими композитами [10, 43]. Проте, збільшення кількості домішки вуглецю приводить до зниження значень тріщиностійкості тільки у напрямку вимірювання II (рис. 3.34 б), що співпадає з напрямком росту волокон під час спрямованої кристалізації (рис. 3.7). У двох інших напрямках тріщиностійкість композиту зростала (рис. 3.34 б).



а



б

Рисунок 3.34 – Залежність мікротвердості (а) і тріщиностійкості (б) спрямовано армованих композитів системи LaB<sub>6</sub>-TiB<sub>2</sub> від кількості домішки вуглецю (I, II і III – напрямки вимірювання відповідно до [рисунку 3.7 б](#))

Таблиця 3.1 – Мікротвердість і коефіцієнти термічного розширення фазових складових спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  [10]

Фаза	Мікротвердість, ГПа	КТР, $\times 10^6$ 1/К
$\text{LaB}_6$	22,6	6,4
$\text{TiB}_2^*$	33,7	7,6-8,6

\*Твердість граней (1010)

Таку поведінку можна пояснити змінами на границі розділу фаз, що вносяться вуглецем під час кристалізації. Очевидно, що вуглець, подібно до кремнію і алюмінію, сегрегується на міжфазній границі і призводить до її знеміцнення. Таким чином, тріщини, що розвиваються від кутів відбитка індентора, досить легко пересуваються саме у напрямку росту волокон (напрямок II на рисунку 3.7), що і призводить до зниження значень тріщиностійкості. З іншого боку, знеміцнення границі розділу фаз сприяє підвищенню тріщиностійкості у напрямках I і III, оскільки для тріщин, що розвиваються від кутів відбитка індентора перпендикулярно до напрямку росту волокон, енергетично більш вигідно змінити траєкторію свого руху у напрямку II. Таким чином, знеміцнення спрямовано армованих композитів у одному напрямку приводить до зміцнення у інших напрямках (рис. 3.34 б).

Таким чином по даним вимірювання мікромеханічних характеристик спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  можна зробити висновок, що домішки вуглецю сприяють знеміцненню композиту, що виражається в зменшенні його твердості і тріщиностійкості.

Дослідження міцності на згин показали, що збільшення кількості вуглецю призводить до зниження міцності легованих композитів до 392 МПа при кімнатній температурі і 407 МПа при 1600 °С в порівнянні з аналогічно вирощеними нелегованими (рис. 3.35) [136], що задовільно корелює зі зміною

параметрів мікроструктури (рис. 3.32) та аналогічним зменшенням мікромеханічних властивостей (рис. 3.34).

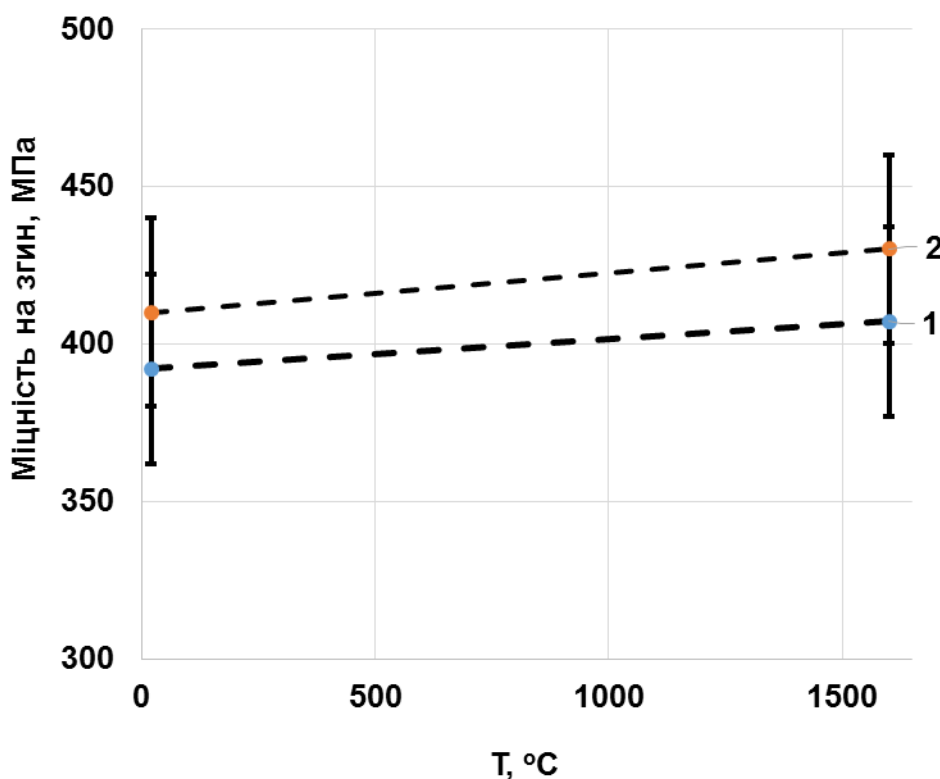


Рисунок 3.35 – Температурна залежність міцності на згин легованого вуглецем (1) і нелегованого (2) спрямовано армованого композиту системи  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$

### 3.4 Висновки до розділу

Встановлено, що для подрібнення структури квазібінарних евтектичних сплавів систем  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  та  $\text{B}_4\text{C-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ , що формуються під час кристалізації розплавів, може бути ефективно застосоване легування четвертим компонентом кремнієм або алюмінієм. Такий підхід дозволяє знизити величину концентраційної складової переохолодження і, як наслідок, зменшити поперечні розміри волокон та відстань між ними в 2-3 рази.

Встановлено вплив легування на механічні властивості армованих композиційних матеріалів одержаних методом безтигельної зонної плавки.

Показано, що легування СЗЕС систем  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  та  $\text{B}_4\text{C-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  кремнієм та алюмінієм сприяє подрібненню їх структури і підвищенню механічних властивостей як при кімнатній, так і при підвищених температурах випробувань. Міцність на згин легованих композитів при цьому збільшується майже на 30 % для сплаву  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  і майже в 2 рази для сплаву  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  за рахунок зменшення розміру та збільшення кількості волокон.

*Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:*

1. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Зима Р.А., Загородня Е.В. Вплив легування алюмінієм на мікроструктуру та мікромеханічні властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ . *Металофізика і новітні технології*. 2011. т. 33. Спецвипуск. С. 343–350. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування легованих композитів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ , досліджено структуру та механічні характеристики (входить до наукометричної бази даних *Scopus*).
2. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Єрмакова Д.І. Структура та властивості спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  легованого кремнієм. *Металофізика і новітні технології*. 2011. т. 33. Спецвипуск. С. 361–369. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування легованих композитів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ , досліджено структуру та механічні характеристики (входить до наукометричної бази даних *Scopus*).
3. Bogomol I., Badica P., Shen Y., Nishimura T., Loboda P., Vasylykiv O. Room and high temperature toughening in directionally solidified  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  eutectic composites by Si doping. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. №570. P. 94–99. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування легованих композитів  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ , досліджено структуроутворення, механічні характеристики та механізми зміцнення при кімнатній та високій температурах (іноземне видання).

## РОЗДІЛ 4

### ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ КВАЗІПОТРІЙНИХ СПРЯМОВАНО АРМОВАНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК

Один з найбільш ефективних методів подрібнення структури у спрямовано закристалізованих евтектичних сплавах – це застосування мультифазних евтектик. Введення додаткових фаз у евтектичну структуру, як правило, приводить до зменшення поперечних розмірів усіх фаз в евтектиці. При цьому потрібно особливо ретельно підбирати компоненти з точки зору їх термодинамічної, термохімічної і термомеханічної сумісності. На сьогоднішній день використання даного підходу в комбінації з застосуванням лазерного джерела нагрівання, що дає можливість значно підвищити температурний градієнт, дозволив Опері зі співробітниками отримати СЗЕС потрійної системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-YSZ}$  з міжфазною відстанню близько 100 нм і міцністю на згин близько 4,7 ГПа [67]. Тому з метою отримання квазіпотрійних неоксидних СЗЕС, досліджували формування мікроструктури та властивостей в системах  $\text{V}_4\text{C-TiB}_2$  з додаванням третього нерозчинного компонента  $\text{SiC}$  [139, 140] та розчинного  $\text{NbB}_2$  [140] та системи  $\text{Mo-Mo}_3\text{Si-Mo}_5\text{SiB}_2$  [141-145].

#### 4.1 Закономірності формування структури та властивостей квазіпотрійних спрямовано армованих композитів системи $\text{V}_4\text{C-TiB}_2\text{-SiC}$

##### 4.1.1 Дослідження структури і фазового складу спрямовано армованих композитів системи $\text{V}_4\text{C-TiB}_2\text{-SiC}$

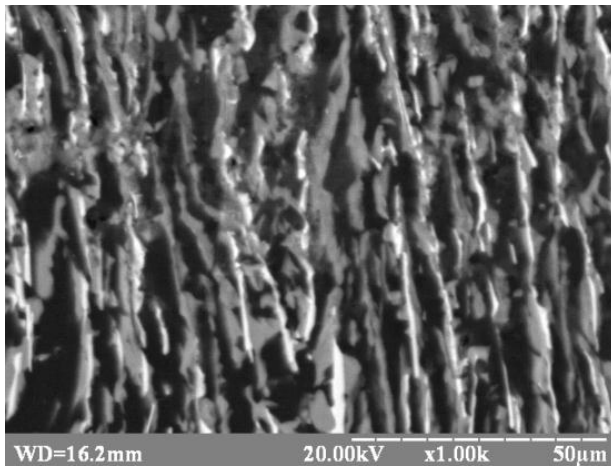
Спрямовано армовані композити  $\text{V}_4\text{C-TiB}_2\text{-SiC}$  були вирощені методом безтигельної зонної плавки неспечених порошкових пресовок на установці «Кристал 206». Як вихідні матеріали використовувались порошки  $\text{V}_4\text{C}$ ,  $\text{TiB}_2$  та  $\text{SiC}$  з чистотою 98 мас.% та середнім розміром частинок близько 1 мкм. Порошки були взяті у евтектичному співвідношенні відповідно до робіт [146,

147]. Кристалізацію зразків евтектичного складу було проведено при швидкостях 1-5 мм/хв.

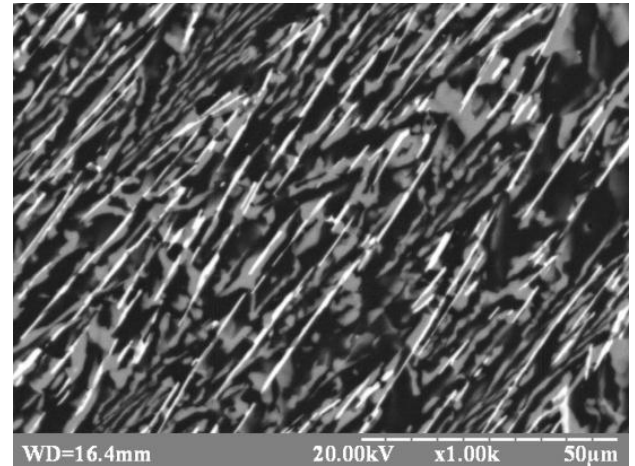
Аналіз мікроструктури поперечного перерізу показав, що спрямовано закристалізовані евтектичні сплави системи  $B_4C$ - $TiB_2$ - $SiC$ , в усьому діапазоні швидкостей кристалізації представляють собою темно-сіру матрицю з карбїду бору, армовану світлими включеннями дибориду титану та світло-сірими карбїду кремнію (рис. 4.1 а, б). Рентгеноспектральний хімічний аналіз показав, що одержані композити містять у своєму складі тільки титан, бор, вуглець та кремній (рис. 4.1 в).

Рентгенофазовий аналіз також підтвердив наявність тільки трьох фаз карбїду бору ( $B_4C$ ), дибориду титану ( $TiB_2$ ) та карбїду кремнію ( $SiC$ ) у спрямовано закристалізованих сплавах  $B_4C$ - $TiB_2$ - $SiC$ , одержаних при усіх швидкостях кристалізації (рис. 4.2). Інших фаз у складі композиту виявлено не було, що підтверджує відсутність помітної взаємодії між компонентами як у квазіпотрійній системі  $B_4C$ - $TiB_2$ - $SiC$ , так і у відповідних квазіподвійних системах [146-148]. Дослідження дифрактограм показали, що переважна орієнтація матричної фази  $B_4C$  відбувається по площині (104), включень  $TiB_2$  – по площині (100) і включень  $SiC$  – по площині (111).

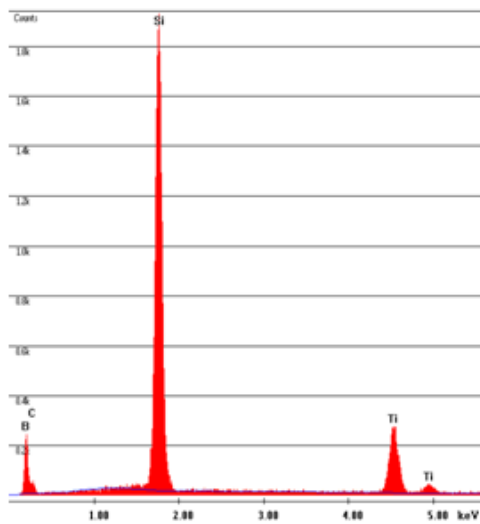
Порівняння мікроструктур композитів одержаних у різних умовах показало, що збільшення швидкості кристалізації приводить до зміни морфології включень карбїду кремнію – від більш рівновісної з неправильною формою зерен (рис. 4.1 а) до більш витягнутої в напрямку вирощування пластинчатої (рис. 4.1 б), а також до закономірного зменшення розмірів структурних складових (рис. 4.1 с). Хоча результуючий мінімальний розмір включень у одержаних композитах  $B_4C$ - $TiB_2$ - $SiC$  (близько 0,6 мкм) був дещо вищим ніж вдалося досягнути для двофазної евтектики  $B_4C$ - $TiB_2$  (0,3-0,5 мкм), проте аналіз макроструктури при невеликих збільшеннях показав, що у всіх трьохфазних композитах включення розподілені рівномірно по поперечному перетину кристалу (рис. 4.3).



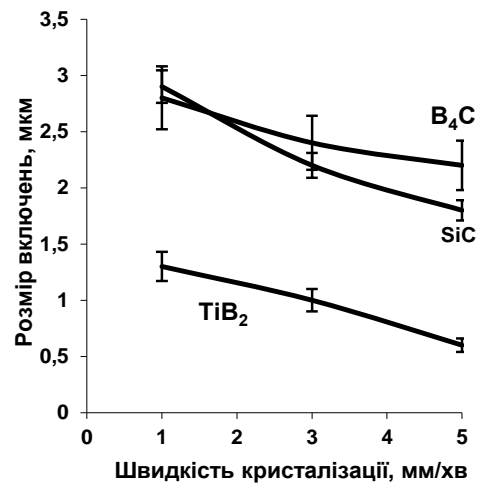
а



б



в



г

Рисунок 4.1 – Мікроструктура поперечного перерізу спрямовано армованих композитів  $B_4C$ - $TiB_2$ - $SiC$  при швидкостях кристалізації (а – 1 мм/хв.; б – 5 мм/хв.), типовий EDX спектр композита (в) та залежність розмірів структурних складових від швидкості кристалізації (г)



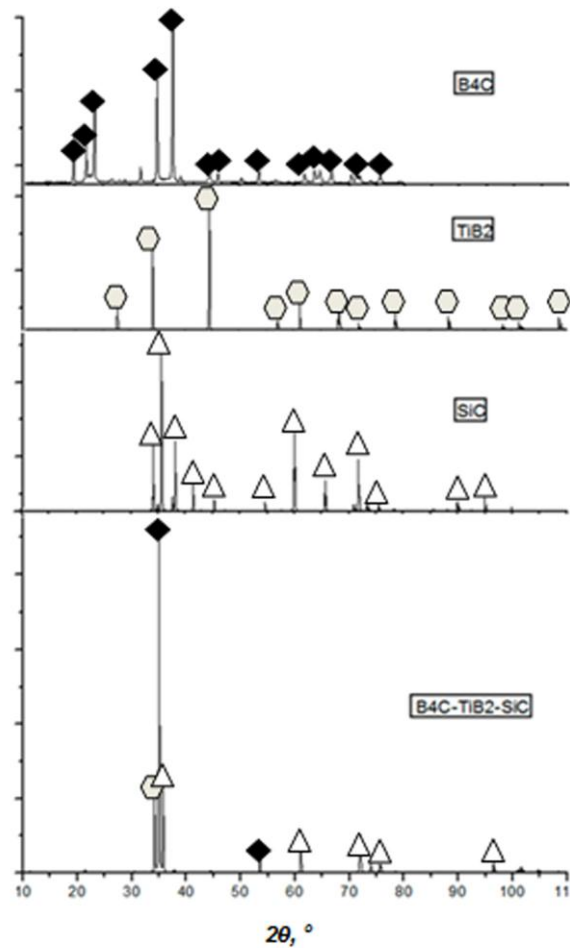
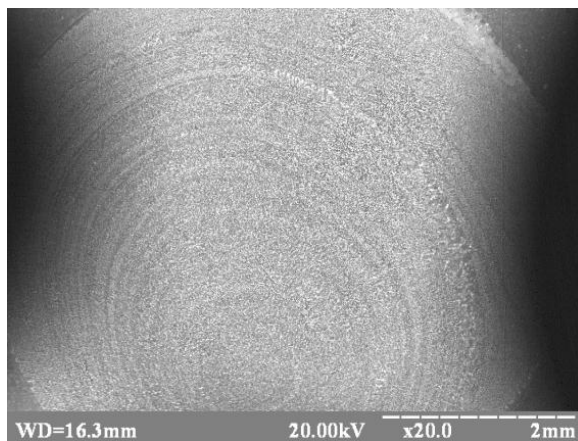
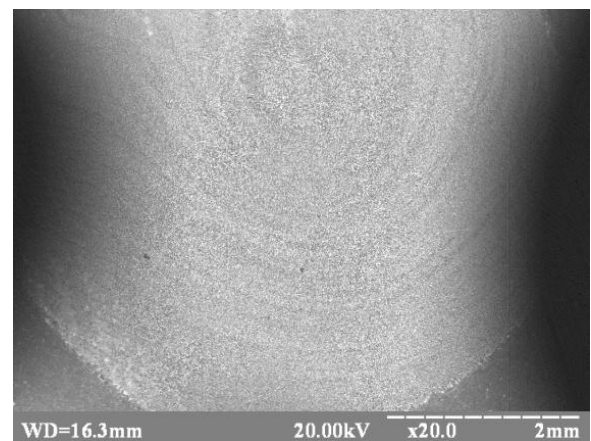


Рисунок 4.2 – Дифрактограми вихідних порошків та спрямовано закристалізованого сплаву  $B_4C$ - $TiB_2$ - $SiC$



а



б

Рисунок 4.3 – Макроструктура поперечного перетину спрямовано закристалізованого сплаву  $B_4C$ - $TiB_2$ - $SiC$  (а – 1 мм/хв.; б – 5 мм/хв.)

## 4.1.2 Дослідження механічних властивостей спрямовано армованих композитів системи $B_4C-TiB_2-SiC$

### 4.1.2.1 Дослідження мікромеханічних властивостей

Експериментальні дослідження мікромеханічних характеристик показали, що твердість по Вікерсу і тріщиностійкість одержаних спрямовано армованих композитів  $B_4C-TiB_2-SiC$  закономірно знижується з підвищенням навантаження на індентор і складає, відповідно, 33,3 ГПа і  $6,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  при максимальному навантаженні 5 кг. Значення твердості задовільно співпадають з визначеними теоретично відповідно до правила сумішей для даної трьохкомпонентної системи.

Тріщиностійкість одержаного спрямовано закристалізованого сплаву  $B_4C-TiB_2-SiC$  перевищує тріщиностійкість чистого карбіду бору, яка становить не більше  $3,7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  [149], та спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$ , вирощеного у подібних умовах, яка складає близько  $5,6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  [128]. На мікроструктурах зламів та після індентування спостерігається помітне відхилення тріщин при руйнуванні завдяки огинанню включень карбіду кремнію та дибориду титану (рис. 4.4). Таким чином, наявність армуючих включень активує додаткові механізми зміцнення, характерні для композиційних матеріалів, що збільшує енергію руйнування матеріалу і, як наслідок, тріщиностійкість композиту.

Дослідження показали, що збільшення швидкості кристалізації призводить до підвищення твердості по Вікерсу (рис. 4.5 а) спрямовано закристалізованого сплаву  $B_4C-TiB_2-SiC$  та його тріщиностійкості (рис. 4.5 б). Таку поведінку можна пояснити збільшенням дефектності структури, зменшенням розмірів і збільшенням кількості армуючих включень з підвищенням швидкості кристалізації (рис. 4.1 г). Зменшення розмірів включень сприяє зменшенню критичного розміру зародкової тріщини, яка може

утворитися у фазових складових під час навантаження. Відповідно до критерію Гриффітса, таке зменшення критичного розміру зародкової тріщини сприяє збільшенню значень напруження, необхідного для руйнування матеріалу. З іншого боку, збільшення кількості армуючих включень пропорційно веде до збільшення кількості міжфазних границь розділу, що відповідно до принципу Холла-Петча, підвищує твердість одержаного композиту.

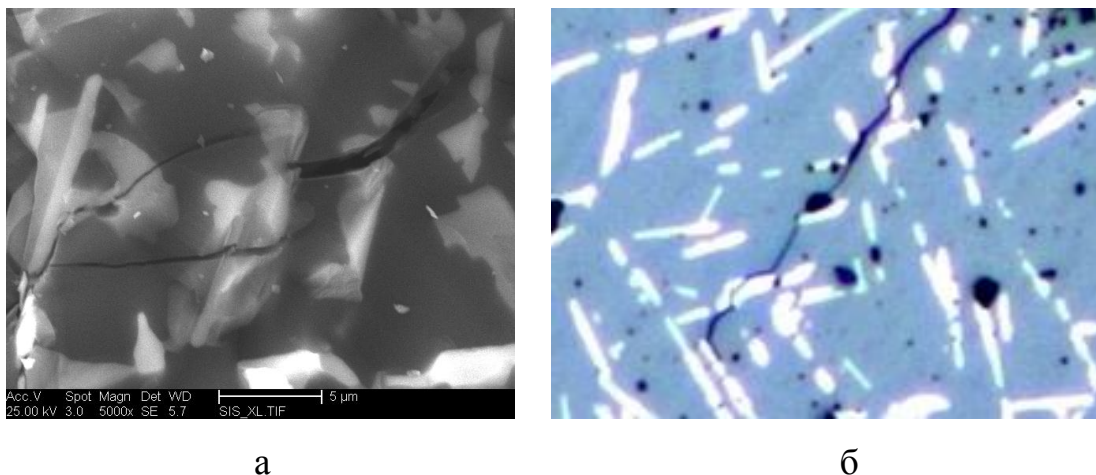


Рисунок 4.4 – Відхилення тріщин при руйнуванні спрямовано закристалізованого сплаву  $B_4C-TiB_2-SiC$ : а - мікроструктура зламу композиту; б - тріщина після індентування

#### 4.1.2.2 Дослідження міцності на згин

Дослідження міцності на згин (рис. 4.6) показало, що міцність одержаних композитів досягала 302 МПа при кімнатній температурі, що більш ніж на 30 % вище за міцність подвійного спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву системи  $B_4C-TiB_2$ , а міцність при 1600 °С для СЗЕС  $B_4C-TiB_2-SiC$  досягнула 458 МПа, що більш ніж вдвічі вище за міцність подвійного СЗЕС системи  $B_4C-TiB_2$ . Підвищення температури випробувань до 2000 °С показало зниження міцності до 370 МПа, проте характер діаграм навантаження (рис. 4.7), а також мікроструктура зламів (рис. 4.8) при цьому залишалися крихкими, без

помітної пластичної деформації, незважаючи на те, що ця температура складає більше ніж 0,9 від температури плавлення композиту [146-148].

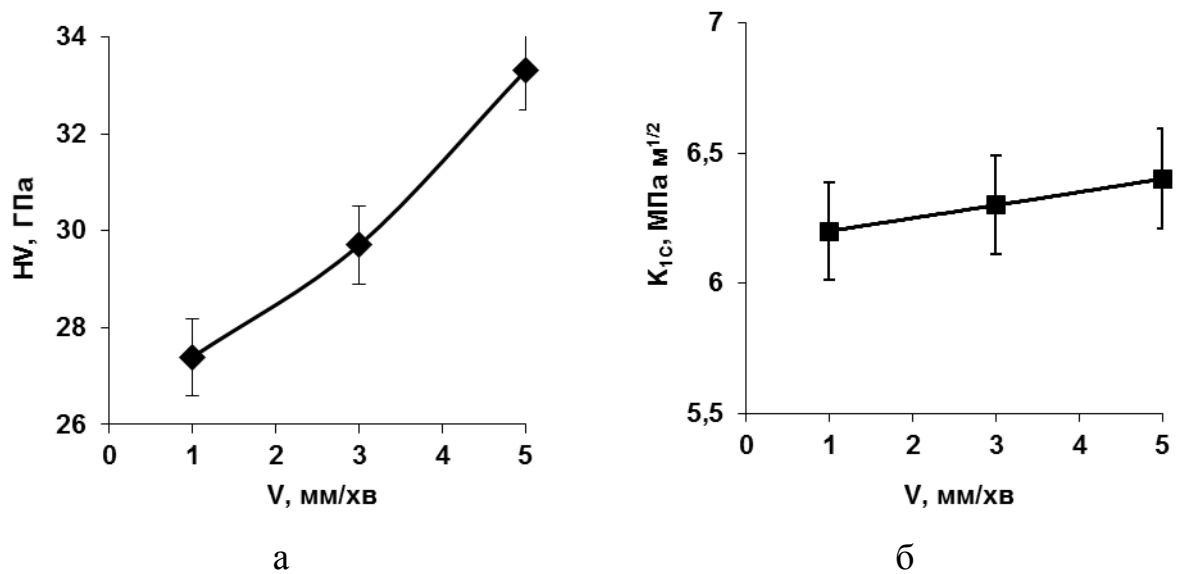


Рисунок 4.5 – Залежність твердості по Вікерсу (а) та тріщиностійкості (б) спрямовано закристалізованого сплаву  $B_4C-TiB_2-SiC$  від швидкості кристалізації

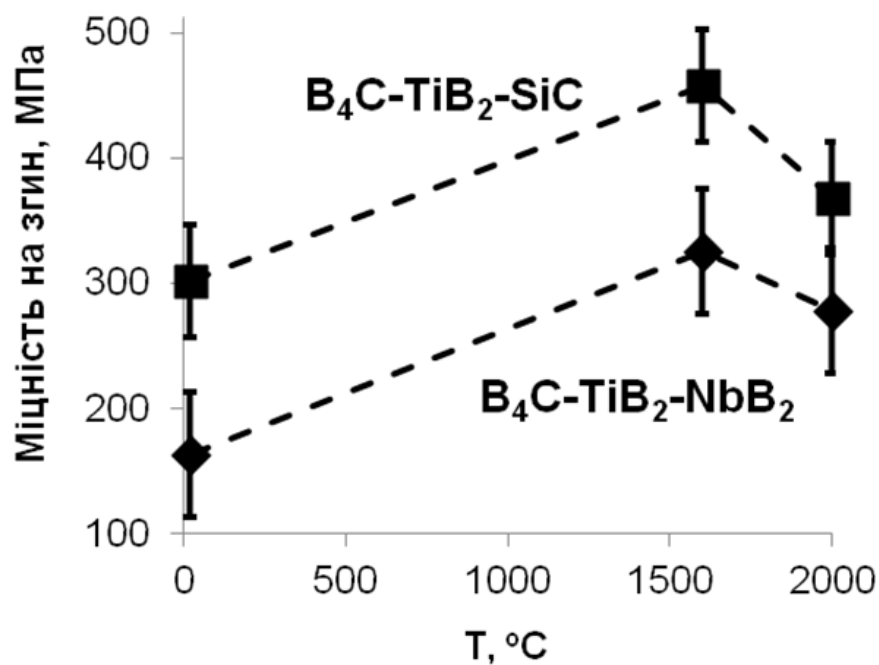


Рисунок 4.6 – Залежність міцності на згин СЗЕС  $B_4C-TiB_2-SiC$  і  $B_4C-TiB_2-NbB_2$  від температури випробувань

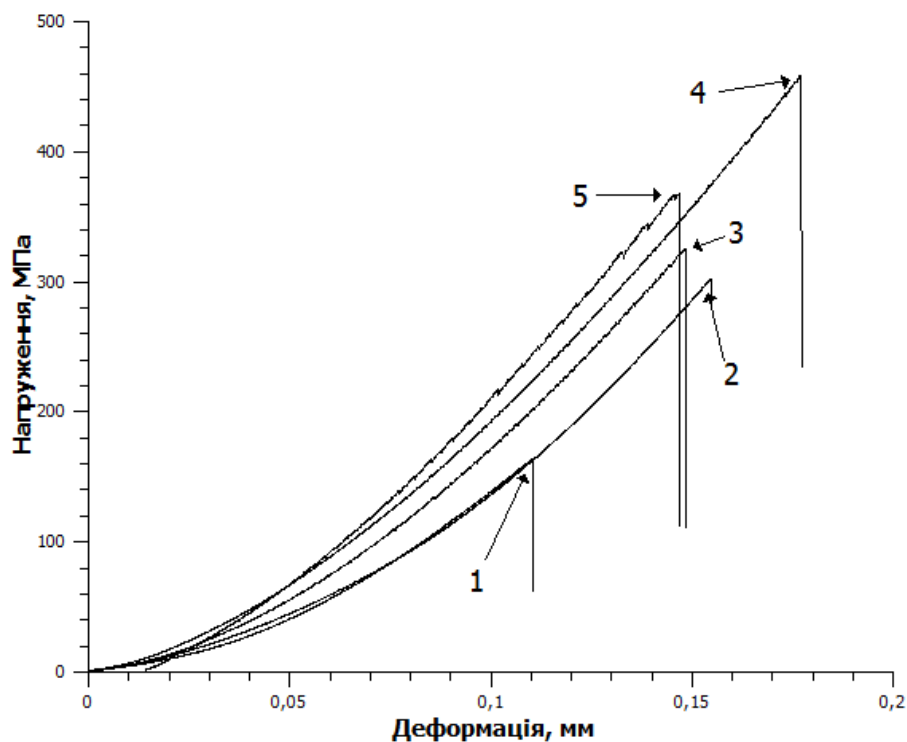
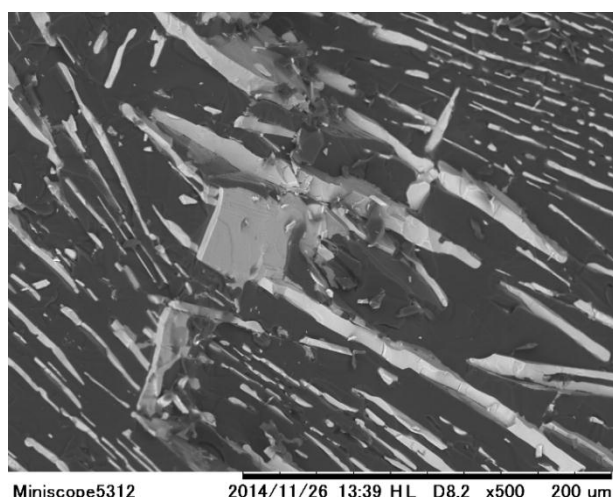
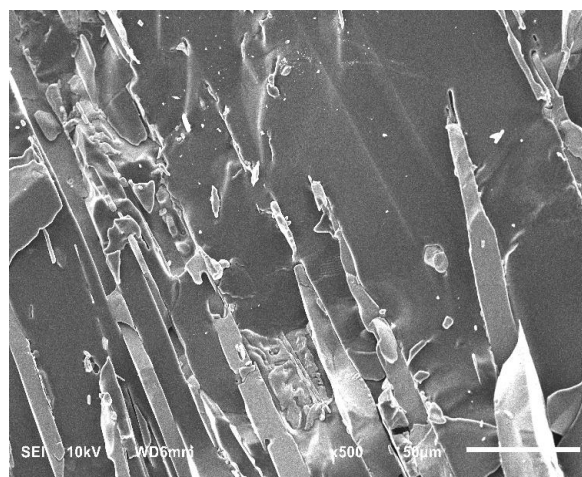


Рисунок 4.7 – Діаграми навантаження при випробуванні спрямовано закристиалізованих сплавів  $B_4C-TiB_2-SiC$  і  $B_4C-TiB_2-NbB_2$  на триточковий згин (1 -  $B_4C-TiB_2-NbB_2$  при 20 °C; 2 –  $B_4C-TiB_2-SiC$  при 20 °C; 3 -  $B_4C-TiB_2-NbB_2$  при 1600 °C; 4 -  $B_4C-TiB_2-SiC$  при 1600 °C; 5 -  $B_4C-TiB_2-SiC$  при 2000°C)

Підвищення міцності спрямовано армованих композитів на основі тугоплавких боридів, карбідів і силіцидів, одержаних в умовах спрямованої кристалізації, в області підвищених температур (1000-2000 °C) пов'язане, в першу чергу, зі змінами у напружено-деформованому стані композитів та підвищенням пластичності фазових складових композиційних матеріалів, що більш детально буде розглянуто в Розділі 6.



а



б

Рисунок 4.8 – Мікроструктура поверхні зламу спрямовано закристалізованого сплаву  $B_4C-TiB_2-SiC$  після випробувань: а - при 1600 °C; б - при 2000 °C

## 4.2 Закономірності формування структури та властивостей спрямовано армованих композитів системи $B_4C-TiB_2-NbB_2$

### 4.2.1 Дослідження структури і фазового складу спрямовано армованих композитів системи $B_4C-TiB_2-NbB_2$

Спрямовано закристалізований сплав  $B_4C-TiB_2-NbB_2$  був вирощений методом безтигельної зонної плавки неспечених порошкових пресовок на установці «Кристал 206». Як вихідні матеріали використовувались порошки  $B_4C$ ,  $TiB_2$  та  $NbB_2$  з чистотою 98 мас.% та середнім розміром частинок близько 1 мкм. Порошки  $B_4C$  і  $TiB_2$  були взяті у евтектичному співвідношенні відповідно до робіт [128,129]. Диборид ніобію додавався у кількості 10 об. %. Додавання дибориду ніобію до композиту мотивоване утворенням твердих розчинів між диборидами перехідних металів під час спрямованої кристалізації евтектичних сплавів і, як наслідок, розширення концентраційної області евтектичної кристалізації, що підтверджено у роботах Падерно зі



співробітниками на прикладі системи  $\text{LaB}_6\text{-(xMeB}_2\text{)}$  [39]. Кристалізацію зразків було проведено при швидкості 1 мм/хв.

Аналіз макроструктури спрямовано закристалізованого сплаву  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-NbB}_2$  (рис. 4.9 а) показав, що композит має досить рівномірну армовану в напрямку вирощування структуру по поперечному перетину кристалу.

Отриманий композит представляє собою матрицю з карбіду бору темно-сірого кольору, пронизану видовженими вздовж напрямку вирощування переважно пластинчастими включеннями твердого розчину дибориду титану у дибориді ніобію білого кольору (рис. 4.9 б).

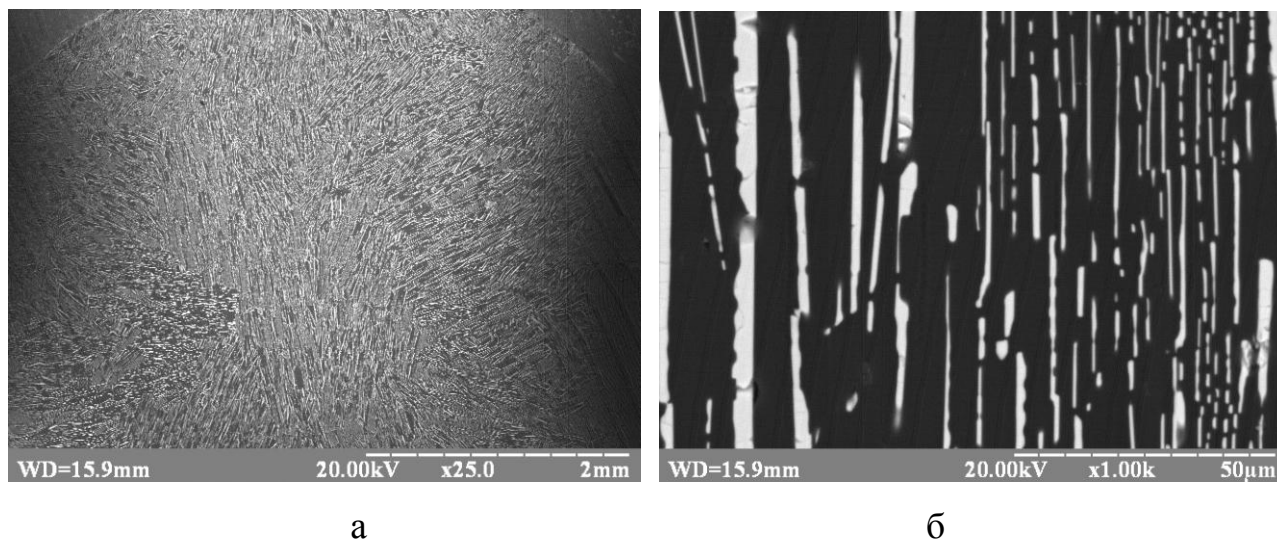


Рисунок 4.9 – Макроструктура (а) та мікроструктура (б) спрямовано закристалізованого сплаву  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-NbB}_2$

Рентгенофазовий аналіз одержаного спрямовано закристалізованого сплаву  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-NbB}_2$  показав наявність двох фаз: карбіду бору ( $\text{B}_4\text{C}$ ) і твердого розчину дибориду титану в дибориді ніобію ( $(\text{Nb,Ti})\text{B}_4$ ) (рис. 4.10). Таким чином на основі металографічного і РФА аналізу підтверджено утворення твердого розчину дибориду титану у дибориді ніобію під час спрямованої кристалізації сплаву системи  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-NbB}_2$ .

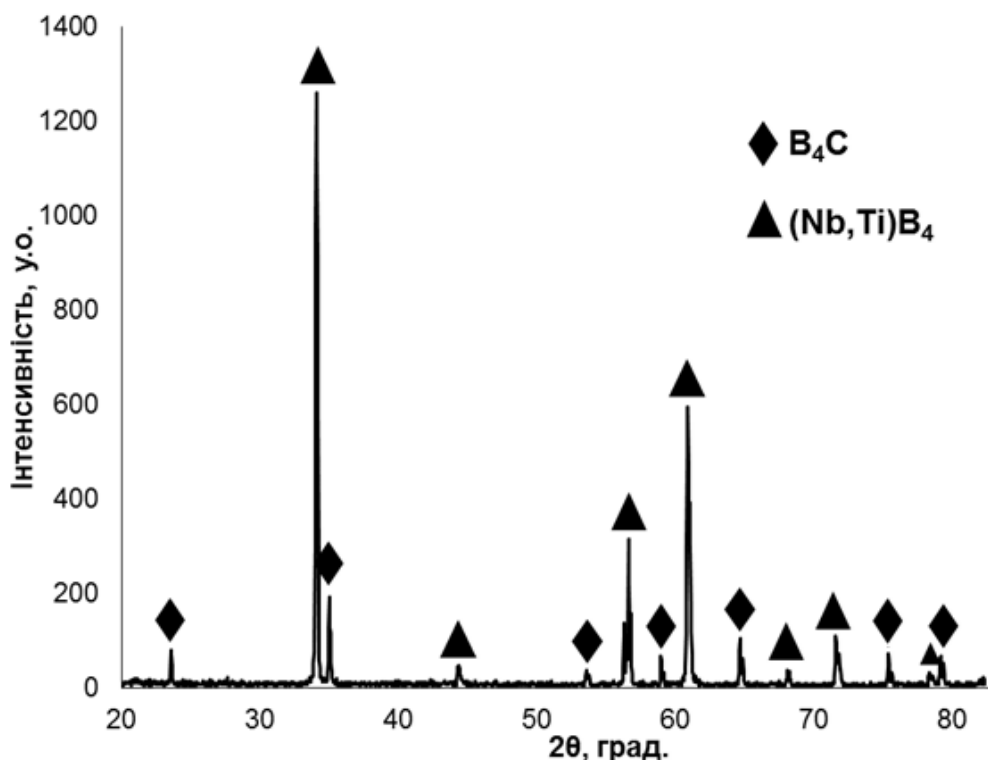


Рисунок 4.10 – Дифрактограма композиту  $B_4C$ - $TiB_2$ - $NbB_2$

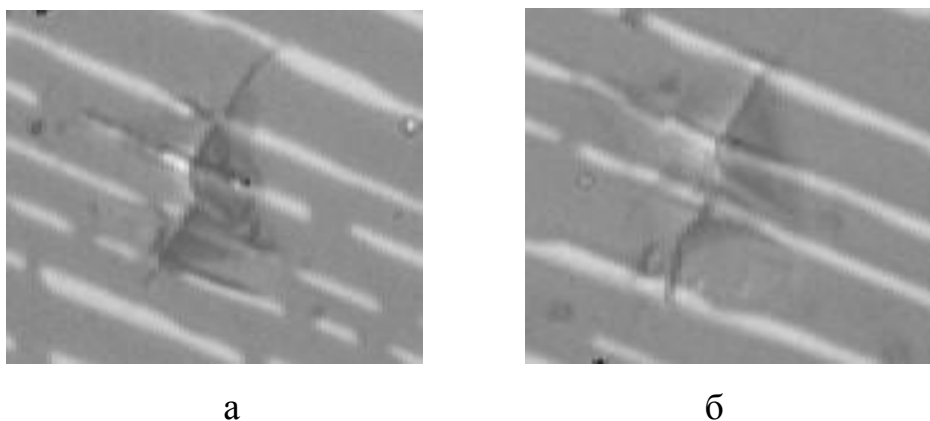
#### 4.2.2 Дослідження механічних властивостей спрямовано армованих композитів системи $B_4C$ - $TiB_2$ - $NbB_2$

##### 4.2.2.1 Дослідження мікромеханічних властивостей

Експериментальні дослідження мікромеханічних характеристик показали, що твердість по Вікерсу спрямовано армованого композиту  $B_4C$ - $TiB_2$ - $NbB_2$  знаходиться на рівні 34 ГПа, що перевищує значення розраховані по правилу сумішей для трьохкомпонентної системи. Збільшення твердості може бути спричинене твердорозчинним зміцненням спричиненим утворенням твердого розчину дибориду ніобію у дибориді титану. При цьому тріщиностійкість такого композиту, одержана по методу індентування, склала  $6,3 \text{ МПа м}^{1/2}$ , що перевищує тріщиностійкість чистого карбіду бору [149] та спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $B_4C$ - $TiB_2$ , яка складає  $5,6 \text{ МПа м}^{1/2}$  [128]. Зображення отриманих відбитків піраміди Вікерса на структурі спрямовано закристалізованого сплаву  $B_4C$ - $TiB_2$ - $NbB_2$  показують достатньо



ефективне гальмування розвитку тріщин від кутів індентора армуючими включенням твердого розчину дибориду ніобію в дибориді титану (рис. 4.11).



а – поперечний перетин; б – поздовжній перетин

Рисунок 4.11 – Відбитки після індентування спрямовано закристилізованого сплаву  $V_4C-TiB_2-NbB_2$

#### 4.2.2.2 Дослідження міцності на згин

Дослідження міцності на згин спрямовано закристилізованого сплаву  $V_4C-TiB_2-NbB_2$  показали (рис. 4.6), що міцність одержаних композитів при кімнатних температурах нижча на 10%, а при 1600 °C складає  $325 \pm 12$  МПа, що на 40% вище ніж для подвійного сплаву  $V_4C-TiB_2$  [128,136]. Підвищення температури випробувань до 2000 °C показало зниження міцності до 279 МПа (рис. 4.6), що нижче ніж для композиту системи  $V_4C-TiB_2-SiC$ , проте як і у його випадку та подвійних сплавів характер діаграм навантаження (рис. 4.7), а також мікроструктура зламів (рис. 4.12) залишаються крихкими, без помітної пластичної деформації.

Також рисунок 4.12 демонструє поведінку тріщини при руйнуванні спрямовано закристилізованого сплаву  $V_4C-TiB_2-NbB_2$ . Добре видно, що тріщина огинає армуючі включення твердого розчину дибориду ніобію у

дибориді титану, спричиняючи підвищення енергії руйнування і демонструючи ефективність армування для підвищення механічних характеристик композиту.

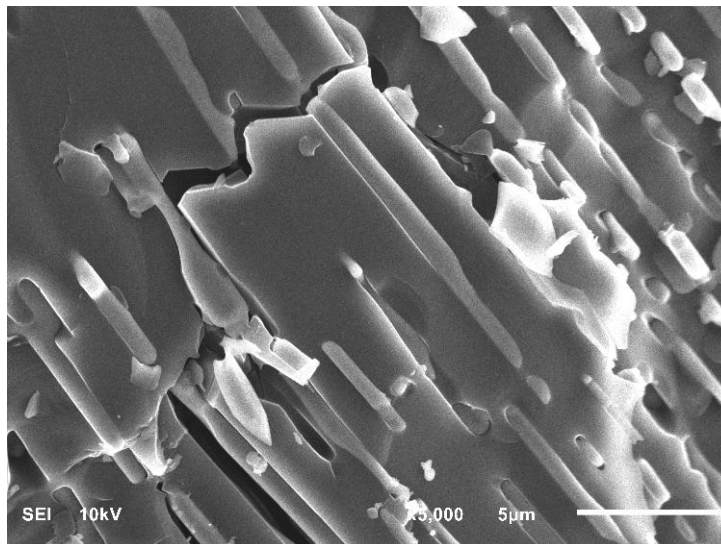


Рисунок 4.12 – Мікроструктура поверхні зламу спрямовано закристалізованого сплаву  $V_4C-TiB_2-NbB_2$  після випробувань при 1600 °C

#### 4.3 Закономірності формування структури та властивостей спрямовано армованих композитів системи Mo–Si–B

На сьогоднішній день для виготовлення лопаток турбін високотемпературної частини газотурбінних використовують сплави на нікелевій основі, але їх температурний поріг використання обмежено через низьку температуру плавлення – близько 1400 °C [150]. Тому дефіцит високотемпературних матеріалів є головною причиною в повільному розвитку в області турбінобудування [151]. Наприклад, використання тугоплавких металів, таких як Mo, Ta, V та W є неможливим при високій температурі, оскільки вони не стійкі до високотемпературного окислення в умовах оточуючого середовища. Силіциди металів та інші керамічні матеріали мають

підвищену стійкість до окислення, але в той же час вони є дуже крихкими, що є перешкодою для їх промислового застосування.

З цієї причини було запропоновано два напрямки розвитку, які мають за мету покращення коефіцієнту корисної дії газових турбін:

1. дослідження легких металів (наприклад Ti-Al сплавів), що спроможні замінити нікелеві жароміцні сплави та привести до зниження маси складових компонентів;
2. використання нових матеріалів, які забезпечать більш високі робочі температури. Для цього можуть бути придатні сплави на основі тугоплавких металів, оскільки вони стійкі до впливу високих температур та мають хорошу жароміцність.

Жаростійкі металеві сплави на основі молібдену відповідають другому напрямку і тому є дуже перспективними для наукових досліджень. Молібденові сплави традиційно використовуються в якості жаростійких конструкційних матеріалів. Деталі із сплавів молібдену можуть працювати у вакуумі при температурі до 1800 °C [152]. Але через летючий оксид  $\text{MoO}_3$ , що утворюється вже при 500 °C, такі сплави не є стійкими до окиснення. Застосування цих сплавів можливе лише за умови наявності захисного покриття або в захисних середовищах.

Покращення окисних властивостей молібденових сплавів може бути досягнуто за допомогою легуванням кремнієм та бором, які утворюють з молібденом інтерметалідні фази (наприклад,  $\text{Mo}_3\text{Si}$  та  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  ( $T_2$ -фаза)), що є крихкими, але, в той же час, жаростійкими [153].  $\text{MoSi}_2$  широко використовується як нагрівний елемент в печах опору, оскільки  $\text{MoSi}_2$  має високу стійкість до окислення через утворення захисного шару з  $\text{SiO}_2$ .

Евтектичні сплави системи Mo-Si-B на основі молібдену – це сплави, що в перспективі спроможні замінити нікелеві жароміцні суперсплави. Такі сплави можуть працювати при більш високих температурах, що дозволить збільшити температуру газу на вході газотурбінного двигуна і, як наслідок, збільшити його ефективність. Більш того, застосування нових жароміцних матеріалів



Вирощування кристалів здійснювалося способом безтигельної зонної плавки неспечених порошкових пресовок [114] на модифікованій індукційній установці "Кристал-206" в середовищі гелію особливо високої чистоти з надлишковим тиском 1 атм. Швидкість кристалізації була контрольованою – задавалася швидкістю переміщення заготовки та затравки відносно індуктора і становила 0,7, 1 та 1,3 мм/хв.

В якості затравки для вирощування кристалів спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи Mo-Si-B використовувався молібденовий стержень. Це дало змогу не вводити в зону розплаву додаткових домішок.

Зовнішній вигляд кристалів спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів Mo-17,5Si-8B, вирощених з при різних швидкостях кристалізації представлений на [рис. 4.14](#) [142].



Рисунок 4.14 – Спрямовано закристалізовані евтектичні сплави Mo-17,5Si-8B вирощені з швидкістю 0,7 (а), 1 (б) та 1,3 (в) мм/хв.

#### 4.3.1 Дослідження мікроструктури, фазового та хімічного складу спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву Mo-17,5Si-8B

Аналіз мікроструктури поперечного і поздовжнього перерізів спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву Mo-17,5Si-8B показав, що в усьому діапазоні швидкостей кристалізації він представляє собою матрицю з твердого розчину молібдену (світлого кольору), спрямовано армовану в напрямку вирощування дендритними та пластинчастими включеннями силіциду молібдену ( $\text{Mo}_3\text{Si}$ ) (сірого кольору) та інтерметалідної фази  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  ( $T_2$ -фаза) (темно-сірого кольору) (рис. 4.15).

Дослідження мікроструктури поперечних і поздовжніх перерізів евтектичного сплаву показало, що збільшення швидкості кристалізації закономірно приводить до подрібнення структури (рис. 4.15). Зі збільшенням швидкості кристалізації також змінюється і структура включень. Так при швидкості кристалізації 0,7 мм/хв. фаза твердого розчину молібдену має близьку до округлої форму з розміром зерна в діаметрі приблизно 20 мкм.

При збільшенні швидкості кристалізації до 1,3 мм/хв. зерна цієї фази збільшуються в діаметрі до 40-50 мкм у поперечному перерізі, а у поздовжньому навпаки розмір зерен зменшується і становить 2-4 мкм, форма зерен більш округла неправильна, схожа на глобулярну.

Також при підвищенні швидкості кристалізації спостерігається візуальне зменшення вмісту фаз  $\text{Mo}_3\text{Si}$  та  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ , як у поперечній, так і у поздовжній площині перерізу, що підтверджується структурою сплаву отриманого зі швидкістю кристалізації 1,3 мм/хв., в якому кількість фаз  $\text{Mo}_3\text{Si}$  та  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  мінімальна.



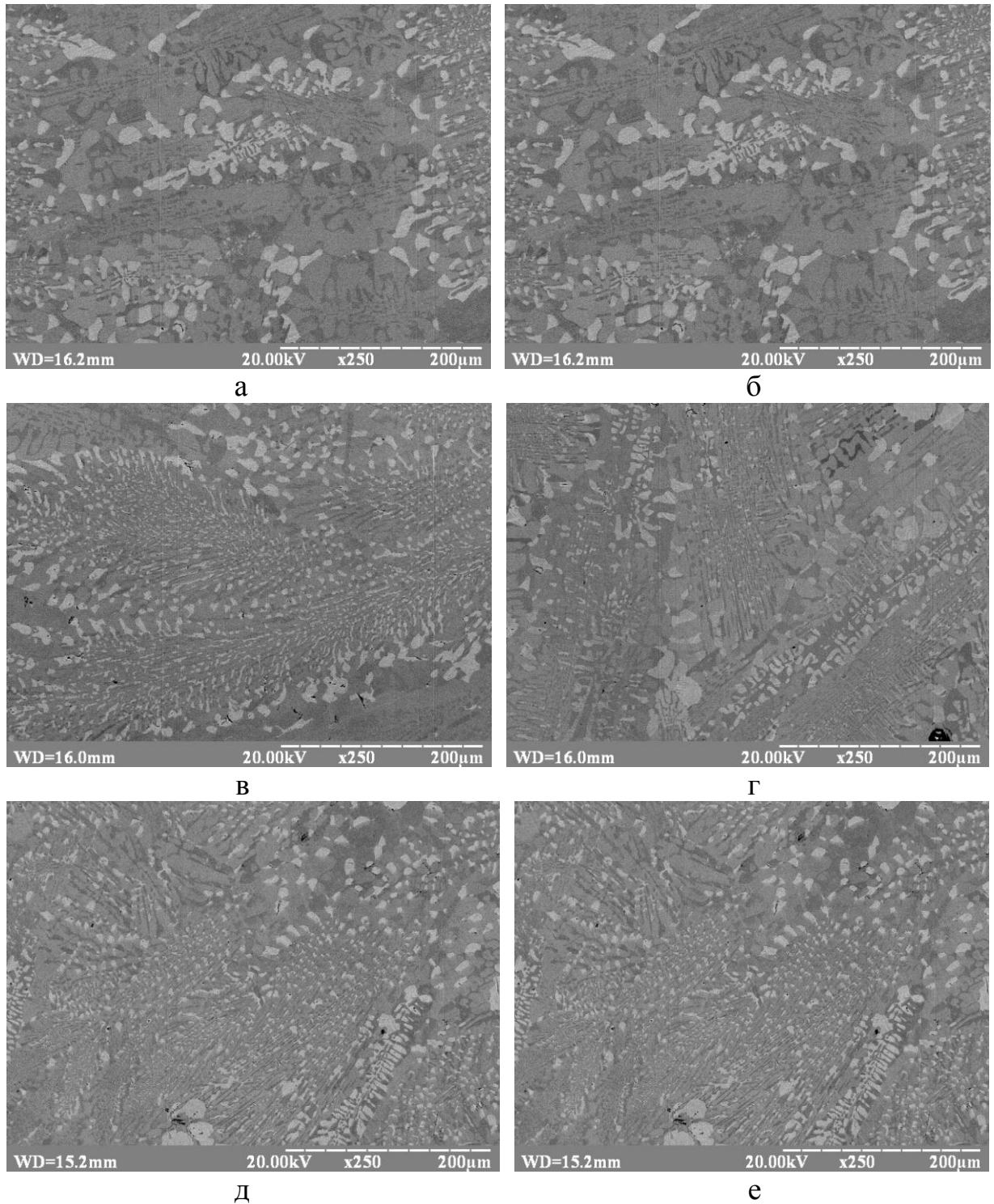


Рисунок 4.15 – Мікроструктура сплаву Mo-17,5Si-8B, вирощеного зі швидкістю 0,7 (а,б), 1 (в,г) та 1,3 мм/хв. (д,е): (а, в, д) – вздовж напрямку кристалізації; (б, г, е) – поперек напрямку кристалізації

Для більш точної оцінки мікроструктури зразків і визначення розподілу фаз була використана програма „Image J“. Відповідно до **таблиці 4.1**, кількість фаз в перших двох зразках є рівною. Зі збільшенням швидкості вирощування до 1,3 мм/хв. збільшується частка твердого розчину молібдену та зменшується кількість фази  $\text{Mo}_3\text{Si}$  і  $\text{T}_2$ . Це може бути пов'язано з тим, що з підвищення швидкості вирощування зростає також і швидкість кристалізації зразків. Обґрунтуванням для зміни фазового співвідношення може бути факт, що для дифузійних процесів, які відбуваються при кристалізації матеріалу, не вистачає часу і з цієї причини інтерметалідні фази не встигають виділитись з твердого розчину в повному об'ємі.

**Таблиця 4.1** – Розподіл фаз у сплаві Mo-17,5Si-8B вирощеному при різних швидкостях кристалізації

Швидкість вирощування, мм/хв.	Кількість фаз, %		
	$\text{Mo}_{ss}$	$\text{Mo}_3\text{Si}$	$\text{Mo}_5\text{SiB}_2 (\text{T}_2)$
0,7	15,2	63,7	21,1
1	15,2	63,7	21,1
1,3	25,4	58,2	16,4

Утворення фази  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  можливе як внаслідок розпаду дисиліциду та дибориду молібдену, так і в зв'язку зі збільшенням кількості атомів молібдену в розплаві. Оскільки зі збільшенням швидкості кристалізації розплаву час перебування зерен дибориду та дисиліциду в зоні термічного впливу скорочується, то зростання кількості фаз, що утворюються під час розпаду, не можливе. Тому, причиною утворення включень, вірогідно, є порушення хімічного складу розплаву на фронті росту кристалу. Зростання концентрації молібдену в розплаві може відбуватися внаслідок більш швидкого випаровування бору та кремнію, оскільки з підвищенням швидкості кристалізації збільшується ширина зони розплаву і, відповідно, площа поверхні випаровування компонентів розплаву. Атоми кремнію і бору мають значно



меншу масу і температури плавлення/випаровування ніж у молібдену і тому швидше випаровуються. Тому під час зонної плавки переважно розплав буде збіднюватися на вміст бору та кремнію. По мірі зростання швидкості кристалізації в розплав переходить більше домішок кисню, що завжди присутні на поверхні частинок порошку бориду та силіциду. Оскільки з підвищенням температури швидкість реакції окислення бору та кремнію зростає, зростає пружність пари продуктів реакції оксидів бору та кремнію, то відповідно кількість атомів бору та кремнію, що випаровуються із зони розплаву, буде збільшуватися по мірі збільшення швидкості кристалізації, що і призводить до порушення початкового співвідношення компонентів розплаву.

Також помічено, що зі збільшенням швидкості вирощування зменшується розмір зерен твердого розчину молібдену. Причиною цього також може бути зростаючий ступінь переохолодження розплаву, а отже, і зростаюча кількість зародків при кристалізації. Точний розмір зерен кожної фази не був визначений через їх складну геометрію.

Дослідження методом комп'ютерної томографії показали відсутність макропористості у одержаних зразках (рис. 4.16).

Ділянки сплаву з дрібнозернистою евтектичною структурою були досліджені більш детально (рис. 4.17). За допомогою комп'ютерної програми „Image J“ був визначений евтектичний склад трьохкомпонентної суміші. Згідно цього дослідження для утворення потрібної евтектики в сплаві повинно бути 74,9 ат.% Mo, 16,1 ат.% Si та 9 ат.% B.

Для перевірки металографічного дослідження на установці Rigaku Ultima IV (Японія) був проведений рентгенофазовий аналіз даного сплаву, який підтвердив існування лише 3 фаз: твердого розчину молібдену та обох інтерметалідних фаз  $\text{Mo}_3\text{Si}$  і  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  (рис. 4.18).

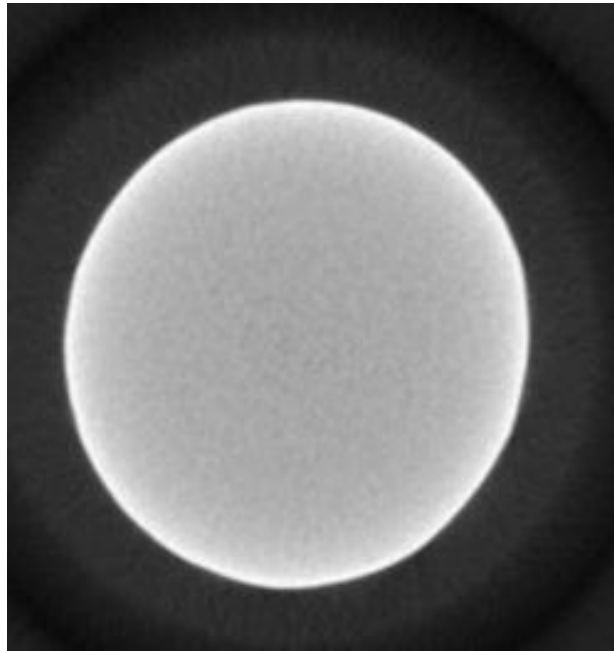
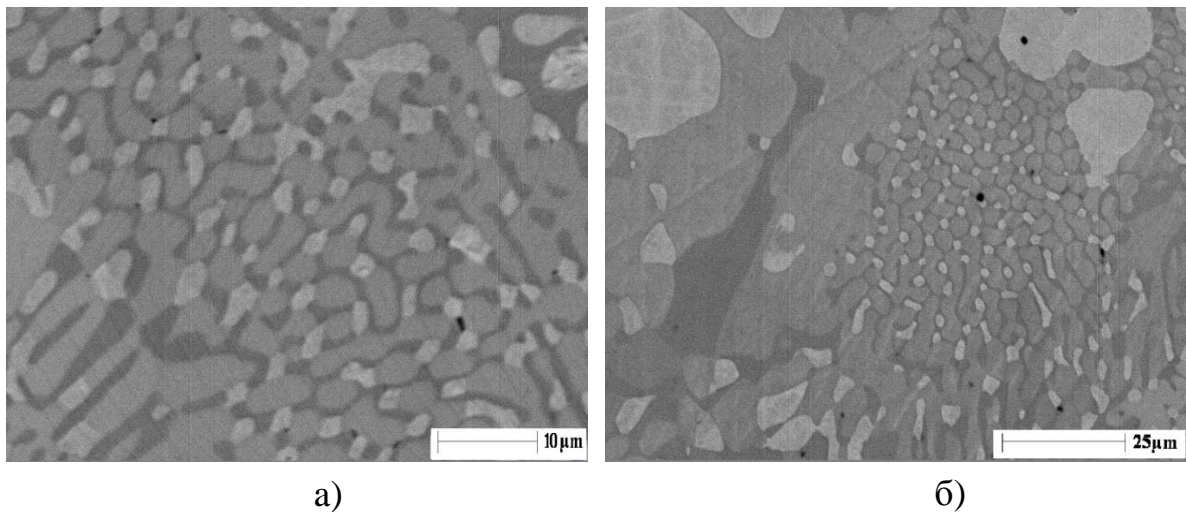


Рисунок 4.16 – Макроструктура поперечного перерізу сплаву  $\text{Mo-17,5Si-8V}$ , вирощеного зі швидкістю 1,3 мм/хв. Дослідження проведене методом комп'ютерної томографії



а) швидкість кристалізації 1 мм/хв.;

б) швидкість кристалізації 1,3 мм/хв.

Рисунок 4.17 – Мікроструктура спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{Mo-17,5Si-8V}$

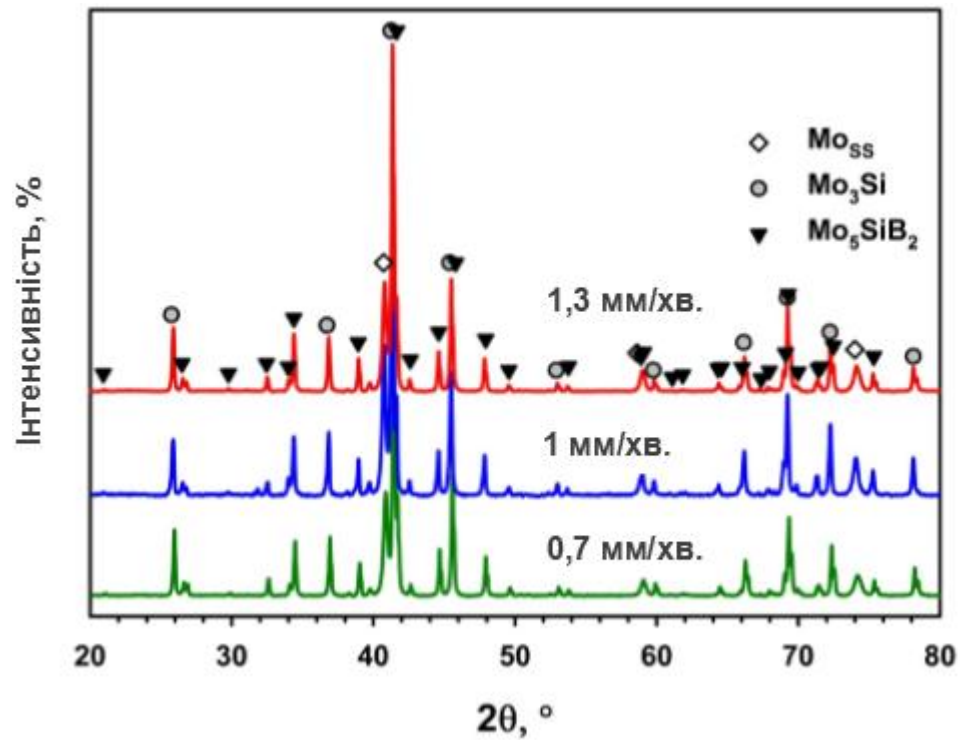


Рисунок 4.18 – Рентгенівські дифрактограми спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву системи Mo-17,5Si-8B вирощеного з різними швидкостями кристалізації

### **4.3.2 Дослідження механічних характеристик спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву системи Mo-17,5Si-8B**

З метою дослідження механічної поведінки спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву системи Mo-17,5Si-8B було проведено дослідження мікромеханічних характеристик, високотемпературної міцності композитів на трьохточковий згин, а також дослідження повзучості одержаних сплавів.

#### **4.3.2.1 Дослідження мікромеханічних характеристик**

Дослідження мікромеханічних характеристик спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву системи Mo-17,5Si-8B, отриманого зі швидкістю кристалізації 0,7; 1 та 1,3 мм/хв., проводилося за допомогою приладу MHV-1000 (Китай) при навантаженні на індентор 9,8 Н. Для підвищення точності вимірювання відбитків відбувалося на оптичному мікроскопі за допомогою програми Imagelab 1.0.

Коефіцієнт інтенсивності напруження (тріщиностійкість)  $K_{Ic}$  визначався за методикою мікроіндентування, що характеризується меншим впливом структурної неоднорідності.

За результатами досліджень було встановлено, що збільшення швидкості кристалізації композиту Mo-17,5Si-8B від 0,7 до 1,3 мм/хв. приводить до збільшення інтегральної мікротвердості спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву системи Mo-17,5Si-8B до 11,2 ГПа. Така поведінка може бути пояснена, в першу чергу, завдяки зменшенню розмірів структурних складових композиту (рис. 4.15), що, в свою чергу, приводить до додаткового зміцнення завдяки збільшенню кількості міцних рівноважних міжфазних границь, які збільшують опір пластичній деформації (по закону Холла-Петча) і, таким чином, можуть бути причиною підвищення твердості.

Подібним чином можна охарактеризувати і тріщиностійкість одержаних композитів, яка також дещо збільшує свої значення з підвищенням швидкості кристалізації (до  $14,6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ ). Подібно до мікротвердості, таку поведінку можна пояснити, в першу чергу, завдяки зменшенню розмірів структурних складових композиту (рис. 4.15), у яких, в свою чергу, можуть утворитися критичні дефекти меншого розміру, а це, за критерієм Гриффітса, приводить до збільшення енергії руйнування матеріалу.

#### 4.3.2.2. Дослідження міцності на трьохточковий згин

Одержані зразки евтектичного сплаву Mo-17,5Si-8B піддавалися випробуванням на міцність на трьохточковий згин. Дослідження проводилися на установці Zwick/Roell Z100 (Німеччина) при температурах  $T_1=871 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_2=954 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_3=1093 \text{ }^\circ\text{C}$ . Швидкість навантаження становила  $0,00039 \text{ мм/хв.}$ , що відповідає швидкості деформації  $10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Для захисту матеріалу від окиснення досліди проводилися в атмосфері захисної суміші газів аргону та водню.

З метою знаходження взаємозв'язку між швидкістю вирощування зразків та їхніми механічними властивостями дослідженням піддавались композити вирощені при швидкостях кристалізації 0,7; 1 та 1,3 мм/хв.

Дослідження міцності на трьохточковий згин (рис. 4.19) спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву системи Mo-17,5Si-8B показало, що найбільшу міцність (725 МПа) при максимальній температурі випробування  $1093 \text{ }^\circ\text{C}$  мають зразки вирощені при швидкості кристалізації 1,3 мм/хв. Причому, простежується чіткий і закономірний вплив швидкості вирощування на міцність зразків: чим більша швидкість кристалізації, тим вища міцність на згин.

Причиною такої поведінки є те, що збільшення швидкості кристалізації композиту закономірно (відповідно до принципу Джексона-Ханта) приводить до зменшення розмірів його структурних складових (рис. 4.15). Це, в свою чергу, приводить до збільшення кількості міжфазних границь, які створюють

додаткові перепони на шляху руйнування і, таким чином, збільшують енергію руйнування.

Дослідження залежності механічних властивостей спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву системи Mo-17,5Si-8B від температури показали, що збільшення температури проведення експерименту приводить до збільшення його міцності на трьох точковий згин (рис. 4.20).

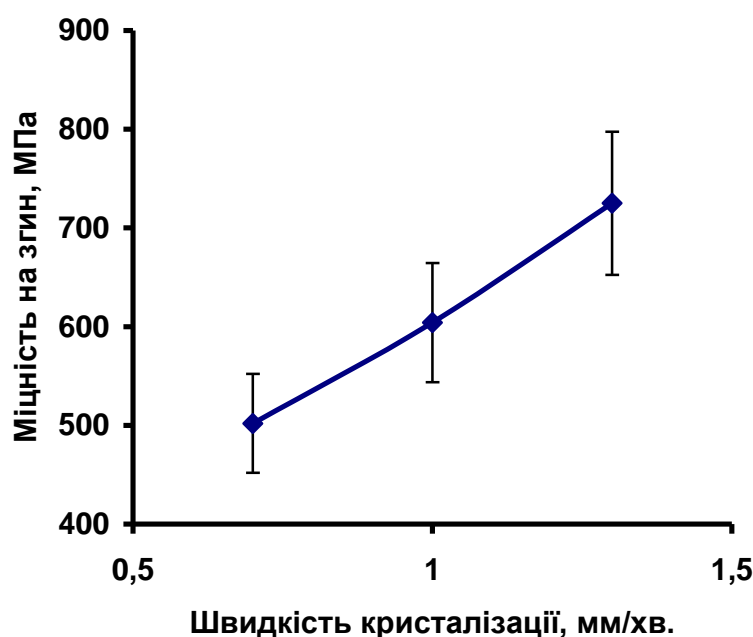


Рисунок 4.19 – Залежність міцності на згин спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву Mo-17,5Si-8B при температурі 1093 °C від швидкості кристалізації

Показано, що при зростанні температури експерименту від 871 °C до 1093 °C відбувається зростання максимального напруження в матеріалі на 200 МПа. При цьому граничне видовження волокон також зростає від 0,22 % до 0,29 % (рис. 4.20). Така поведінка зразків може свідчити про зростання пластичності фази силіциду молібдену  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , об'ємний вміст якої є найбільшим, з підвищенням температури експерименту. Подібна механічна поведінка також спостерігалась при дослідженні механічних властивостей керамічних

спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів на основі тугоплавких карбідів та боридів [155, 156].

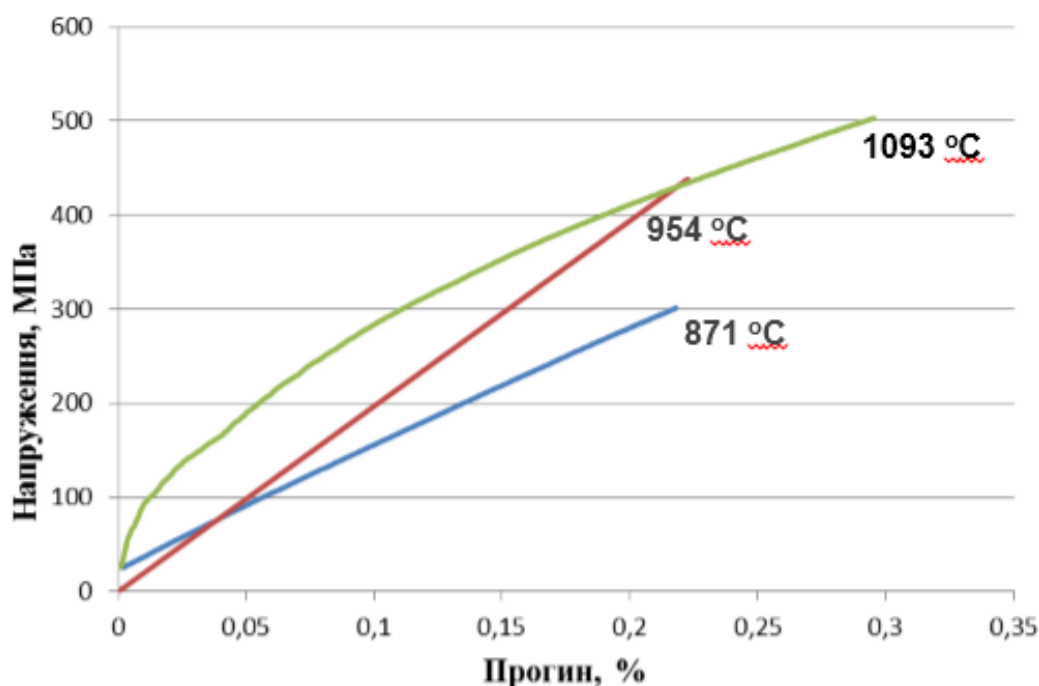


Рисунок 4.20 – Криві навантаження сплаву Mo-17,5Si-8B в залежності від температури експерименту при швидкості вирощування 0,7 мм/хв.

Аналіз кривих навантаження (рис. 4.20) показує, що спрямовано закристалізований евтектичний сплав системи Mo-17,5Si-8B при температурах експерименту до 954 °C має крихкий характер руйнування, про що свідчать прямолінійні без жодних перегинів залежності напруження–відносна деформація (рис. 4.20). І зовсім інший характер мають криві навантаження одержані при дослідженні міцності на трьох точковий згин таких композитів при температурі експерименту 1093 °C (рис. 4.19, 4.20). Для них характерний перегин на залежності, який свідчить про зміну характеру механічної поведінки матеріалу з крихкої на пластичну.

Таким чином, дослідження механічної поведінки спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву системи Mo-17,5Si-8B в температурному інтервалі 871 - 1093 °C показало, що температура в'язко-

крихкого переходу для нього знаходиться в температурному інтервалі 954 - 1093 °C.

#### 4.3.2.3 Дослідження на повзучість

Для дослідження на повзучість використовувались циліндричні зразки діаметром 3 мм та висотою 5 мм. Повзучість матеріалу також досліджувалась на установці Zwick/RoellZ100 (Німеччина). Зразки закріплювались між двома паралельними плитами. Після цього проводиться нагрів матеріалу до температури 1093 °C зі швидкістю 5 °C/хв. Навантаження зразків відбувалося ступінчасто з постійним істинним навантаженням до досягнення стаціонарної стадії повзучості. Для одного зразка є можливим випробувати три стаціонарні точки з різним навантаженням. Істинне напруження лежало в межах від 50 до 300 МПа.

Метою дослідження було встановлення механічної поведінки сплаву під одноосним постійним і рівномірним навантаженням. Для дослідження були вибрані зразки зі швидкостями кристалізації 0,7 та 1,3 мм/хв.

Показано, що досліджувані зразки спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву системи Mo-17,5Si-8B вирощені при обох швидкостях кристалізації мають подібну механічну поведінку і їх швидкості повзучості майже співпадають (рис. 4.21). Проте при невисоких навантаженнях сплав зі швидкістю вирощування 1,3 мм/год має меншу швидкість повзучості. При підвищенні навантаження поведінка матеріалу більше не залежала від швидкості вирощування зразків.

На [рисунку 4.22](#) показано порівняння швидкостей повзучості спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву Mo-17,5Si-8B із швидкостями повзучості чистого молібдену, нікелевого жароміцного сплаву CMSX4 та сплавами системи Mo-Si-B, одержаними методами традиційної порошкової металургії (гарячим пресуванням) і спрямованою кристалізацією. Згідно даного порівняння, досліджуваний в роботі сплав Mo-17,5Si-8B має найнижчу



швидкість повзучості у стаціонарному режимі при навантаженнях вище 100 МПа серед представлених матеріалів, тобто за даних умов він має найвищу стійкість до повзучості. Таким чином, можна говорити про хороші перспективи потенційного використання даного сплаву в якості матеріалу для виготовлення деталей газотурбінних двигунів, а також в інших областях високотемпературної техніки [150-154].

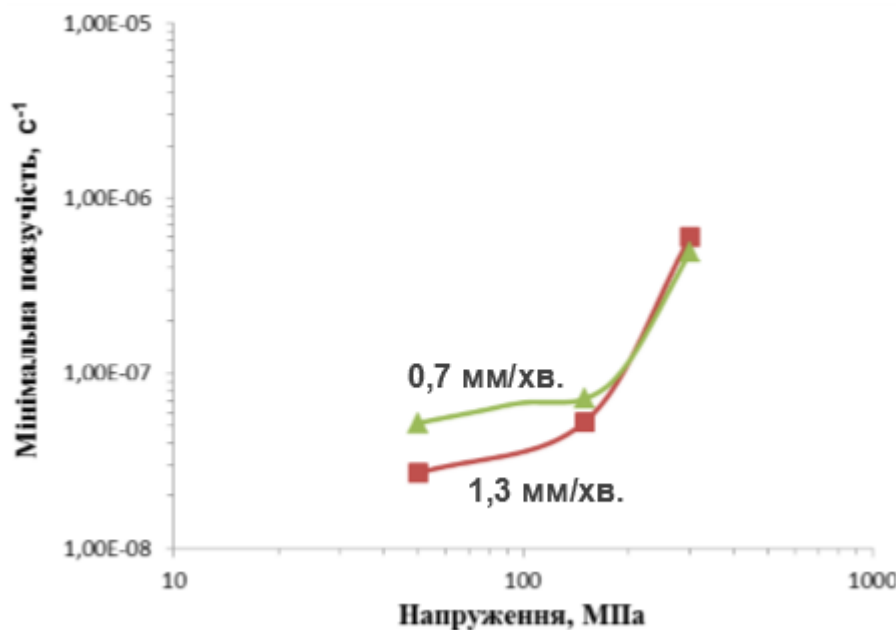


Рисунок 4.21 – Залежність швидкості повзучості сплаву Мо-17,5Si-8B від швидкості вирощування

#### 4.4 Висновки до розділу

Таким чином, завдяки дослідженням впливу природи та хімічного складу вихідних компонентів були встановлені закономірності формування структури та механічних властивостей в широкому інтервалі температур (від 20 до 2000 °С) квазіпотрійних спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів систем  $B_4C$ - $TiB_2$ - $SiC$ ,  $B_4C$ - $TiB_2$ - $NbB_2$  та  $Mo$ - $Si$ - $B$ .

Встановлено, що введення додаткових структурних компонентів у композити на основі карбіду бору дозволяє довести їх міцність на згин до 370 МПа при 2000 °С, що становить більш ніж 0,9  $T_{пл}$ .

Встановлено, що за високотемпературними механічними властивостями, а особливо швидкістю повзучості, спрямовано закристалізований евтектичний сплав Mo-17,5Si-8B може стати потенційним кандидатом для використання в якості матеріалу для виготовлення деталей газотурбінних двигунів, а також в інших областях високотемпературної техніки.

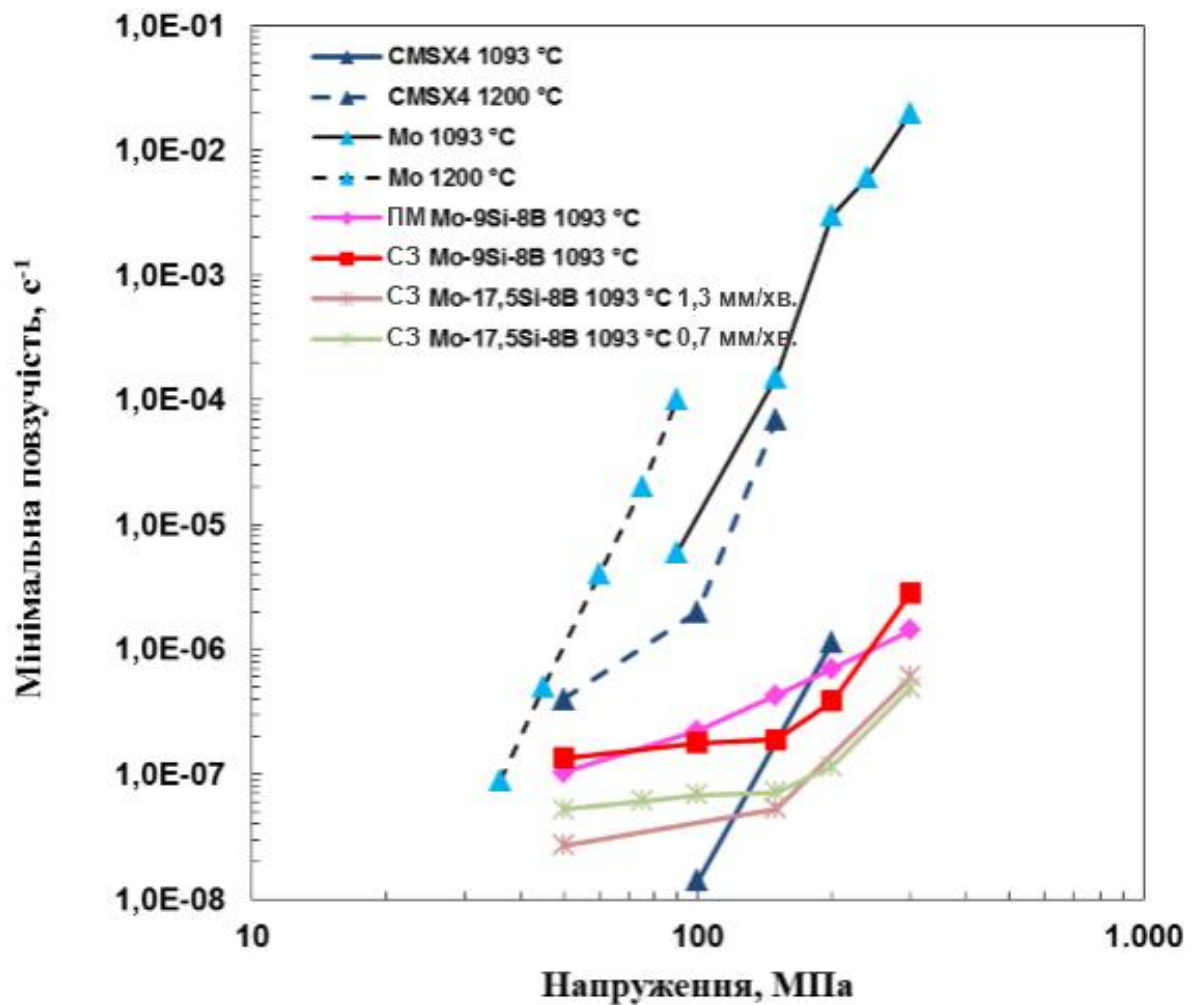


Рисунок 4.22 – Швидкості повзучості чистого молибдену, та сплавів на основі нікелю та молибдену [141, 142]

*Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:*

1. Богомол Ю.І., Лобода П.І., Головенько Я.Б. Структура та властивості квазіпотрійних спрямовано армованих композитів системи  $B_4C-TiB_2-SiC$ . *Металознавство та обробка металів*. 2015. № 2. С. 37–42. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи  $B_4C-TiB_2-SiC$ , проаналізовано структуроутворення та механічні властивості (*фахове видання*).
2. Bogomol I. High-temperature mechanical behaviour of the directionally solidified ceramic eutectics. 2019 International Conference on the Cooperation and Integration of Industry, Education, Research, and Application. Nanchang, China. 2019. P. 38–39. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування армованих композитів, досліджено структуроутворення та механічні властивості.
3. Kruger M., Hasemann G., Bogomol I., Loboda P. Multiphase Mo-Si-B Alloys Processed by Directional Solidification. *Materials Research Society Symposium Proceeding*. 2013. №1516. P. 1684–1689. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи Mo-Si-B, досліджено структуроутворення (*іноземне видання*).
4. Hasemann G., Bogomol I., Schliephake D., Loboda P.I., Kruger M. Microstructure and creep properties of a near-eutectic directionally solidified multiphase Mo-Si-B alloy. *Intermetallics*. 2014. №48. P. 28–33. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи Mo-Si-B, досліджено структуроутворення (*іноземне видання*).
5. Богомол Ю.І., Попович О.І., Хаземан Г., Крюгер М., Лобода П.І. Структура та властивості спрямовано закристалізованого сплаву системи Mo-8,7Si-18B. *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*. 2016. №2. С. 69–76. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано закристалізованого сплаву Mo-8,7Si-18B, досліджено структуроутворення та механічні властивості (*фахове видання*).
6. Hasemann G., Kaplunenko D., Bogomol I., Kruger M. Near-Eutectic Ternary Mo-Si-B Alloys: Microstructures and Creep Properties. *Journal of Metals*. 2016. №68. P.

2847–2853. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи Mo-Si-B, досліджено структуроутворення (*іноземне видання*).

7. Упатов М.І., Богомол Ю.І., Болбут В.В., Лобода П.І. Вплив перемішування розплаву на структуру та властивості спрямовано закристалізованого сплаву Mo-17,5Si-8B. *Металознавство та обробка металів*. 2018. № 1. С. 22–29. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи Mo-Si-B, досліджено структуру та механічні властивості (*фахове видання*).

## РОЗДІЛ 5

### ОДЕРЖАННЯ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ ЕВТЕКТИЧНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК

Зміцнення керамічних матеріалів традиційно досягається застосуванням різного роду зв'язок і добавок, а також використанням високоенергетичних методів компактування виробів [10]. Також одним з найбільш ефективних шляхів підвищення міцності є армування волокнами тугоплавких сполук, яке реалізується під час спрямованої кристалізації розплавів евтектичних сплавів квазібінарних систем [2, 9, 10]. Спрямованою кристалізацією розплавів можна отримувати керамічні матеріали з міцністю понад 4,7 ГПа за рахунок високої чистоти та досконалості структури, монокристалічності фазових складових композиту [67]. Але основними недоліками цього методу є обмежені розміри та форма виробів, а також сильна анізотропія властивостей, що пов'язана з анізотропністю мікроструктури спрямовано армованих матеріалів, спрямованістю волокон одного із компонентів переважно в напрямку кристалізації.

Одним з найбільш прогресивних методів одержання керамічних матеріалів в останній час стає іскро-плазмове спікання [157,158]. Цей метод, завдяки комбінованій дії температури, тиску та прямого пропускання електричного струму, дає можливість значно інтенсифікувати масоперенос у твердих тугоплавких сполуках. Це дозволяє одержувати дрібнозернисті вироби з щільністю близькою до теоретичної за набагато коротші проміжки часу і при нижчих температурах ніж при застосуванні традиційних методів спікання та гарячого пресування. Однак, на сьогоднішній день механізми швидкісного ущільнення керамічних порошків в умовах іскро-плазмового спікання знаходяться на стадії узгодження.

Порошки квазібінарних сплавів, представляють собою матрицю із однієї тугоплавкої сполуки з регулярно розташованими волокнами іншої тугоплавкої сполуки, деградація мікроструктури яких в залежності від температури досить

детально вивчена [36]. Тому композиційні порошки є унікальними об'єктами для вивчення механізмів ущільнення в умовах іскро-плазмового спікання.

В зв'язку з вищевикладеним в роботі вивчались закономірності ущільнення композиційних порошків  $B_4C-TiB_2$  [29, 159-166] та  $LaB_6-TiB_2$  [167, 168] з метою формування ізотропного армованого керамічного матеріалу та з'ясування механізмів формування ізотропної мікроструктури композиту в умовах іскро-плазмового спікання. Застосування евтектичних порошків обумовлене їх підвищеними мікромеханічними характеристиками: мікротвердістю та тріщиностійкістю в порівнянні з чистими компонентами. Також відомо, що при руйнуванні крихких полікристалічних матеріалів при близьких до кімнатних температурах, превалюючим є транскристалітний механізм руйнування [169], а тому актуальним є вивчення можливості зміцнення матеріалу шляхом компактування хаотично орієнтованих частинок порошку карбіду бору або гексабориду лантану спрямовано армованих волокнами із дибориду титану.

## **5.1 Закономірності одержання порошків евтектичних сплавів**

### **5.1.1 Одержання порошків евтектичних сплавів методом спрямованої кристалізації**

Під час одержання спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів методом безтигельної зонної плавки для подальшого механічного подрібнення враховувався той факт, що підвищення швидкості вирощування приводить до зменшення розмірів евтектичних складових [2, 9, 10]. В той же час відомо, що підвищення швидкості вирощування також призводить до утворення колонійної або дендритної структури евтектичних сплавів [2]. Така структура представляє собою евтектичні зерна, спрямовані у напрямку вирощування (рис. 5.1 (а)) або дендрити (рис. 5.1 (б)), які відокремлені одне від одного прошарком матричної фази. Звичайно, що такий прошарок стає лімітуючим фактором для

підвищення механічних властивостей спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів, оскільки механічні властивості матричної фази будуть зазвичай нижчими за властивості евтектичного зерна. Цим пояснюється наявність максимуму на залежностях механічних властивостей евтектичних композитів від швидкості вирощування [170].

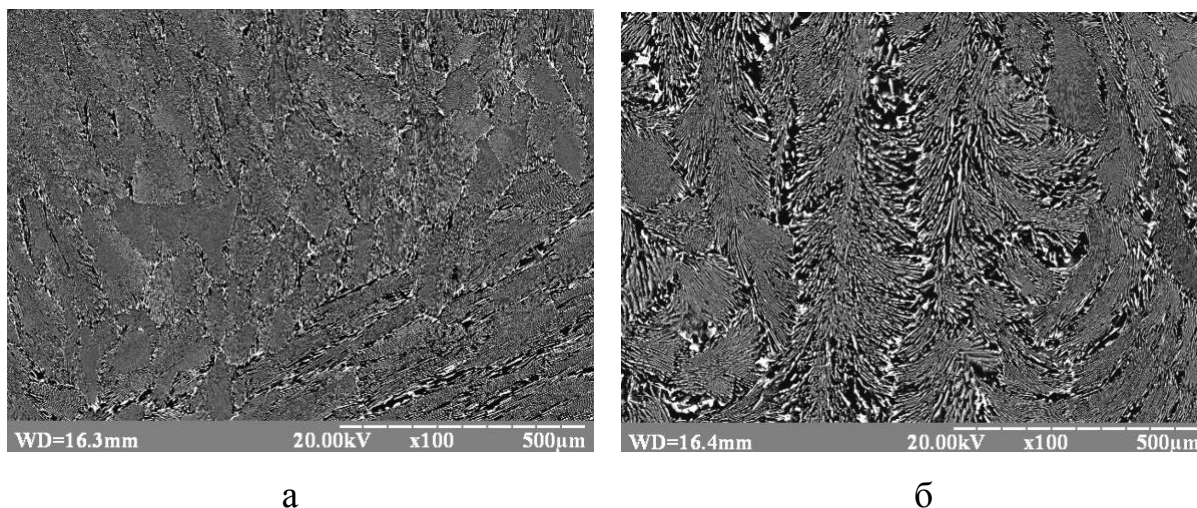


Рисунок 5.1 – Колонійна (а) та дендритна (б) структура спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $V_4C-TiB_2$ .

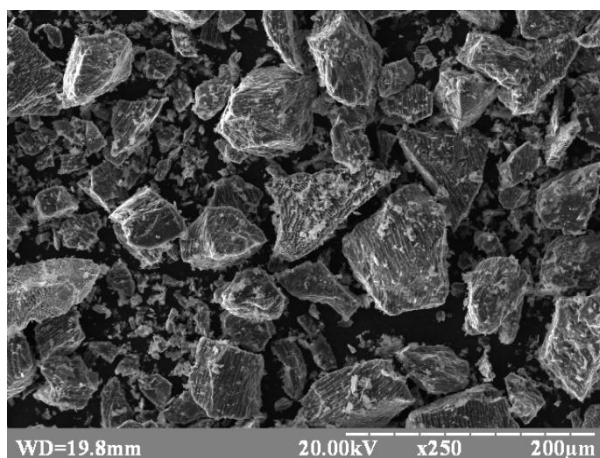
Але така властивість спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів стає корисною для їх механічного подрібнення. По-перше, збільшення швидкості вирощування приводить до зменшення розмірів евтектичних складових у евтектичній структурі композитів (однорідній, колонійній і комірчастій) і, як наслідок, підвищення механічних властивостей таких композитів за рахунок зменшення критичних розмірів дефектів [2]. По-друге, прошарок, який є лімітуючим фактором для підвищення механічних властивостей, дозволяє механічно зруйнувати евтектичні сплави по границях евтектичних зерен і при навантаженнях нижчих ніж потрібні для руйнування евтектичної структури. Потрібно також відмітити, що методи спрямованої кристалізації дозволяють керувати як розмірами евтектичних складових у евтектичній структурі композитів, так і розмірами евтектичних колоній і зерен [2], що відкриває широкі можливості для одержання порошків евтектичних сплавів різного розміру та морфології. Зменшення ж розмірів фазових



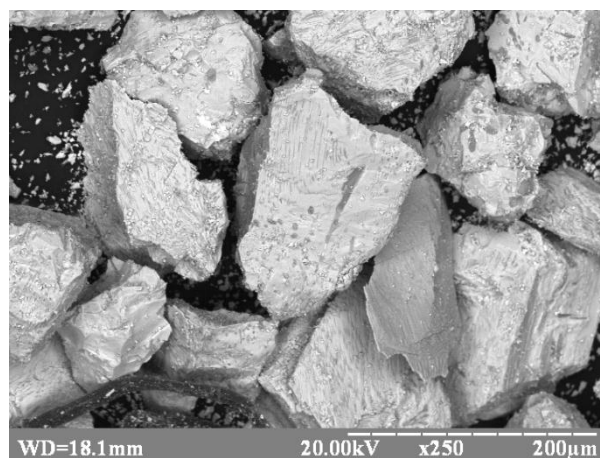
складових у евтектичних порошках до нанорозмірів відкриває перспективи для значного підвищення механічних властивостей композитів одержаних з них.

Таким чином, в якості вихідних матеріалів для одержання спечених композитів бралися порошки евтектичних сплавів  $V_4C-TiB_2$  та  $LaB_6-TiB_2$  з середнім розміром частинок 50–100 мкм (рис. 5.2 а, б), одержаних механічним подрібненням в сталій ступці кристалів спрямовано закристалізованих в умовах безтигельної зонної плавки евтектичних сплавів [114]. Отримання порошків меншого розміру вважається недоцільним через руйнування в межах окремих частинок регулярної евтектичної мікроструктури (рис. 5.3), яка складається з включень дибориду титану у вигляді волокон або пластин з середнім поперечним розміром 0,5–1,0 мкм та середньою відстанню між ними – 1,0–1,5 мкм в матриці карбіду бору або гексабориду лантану. Контроль гранулометричного складу проводився ситовим аналізом. Після подрібнення і виділення необхідної фракції порошків проводилася магнітна сепарація порошку з використанням постійного магніту з метою видалення металевих домішок – продуктів намолю від сталі ступки.

Рентгенограма евтектичного порошку системи  $V_4C-TiB_2$  після магнітної сепарації (рис. 5.4 а), показує наявність тільки фаз карбіду бору та дибориду титану у матеріалі.



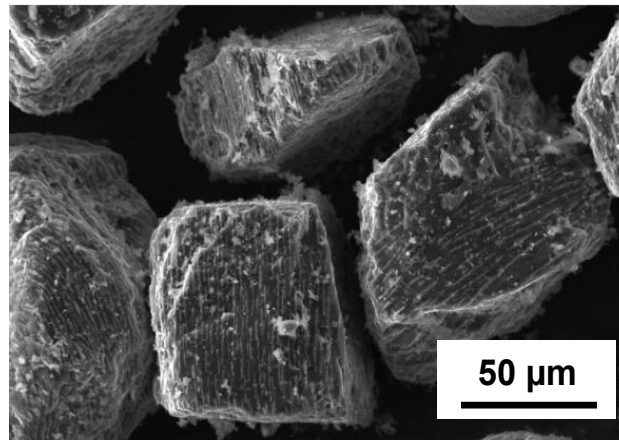
а



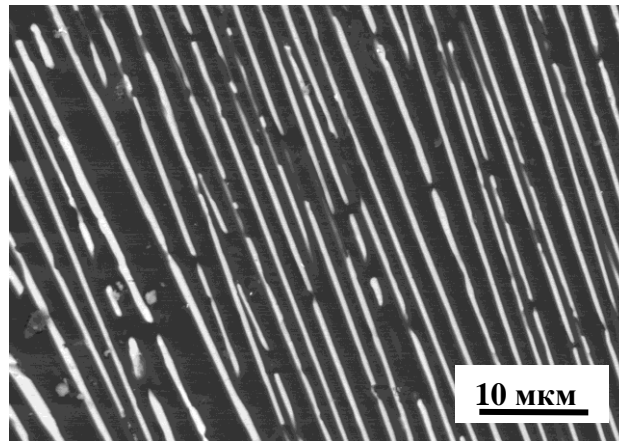
б

Рисунок 5.2 – Макроструктура евтектичних порошків одержаних механічним подрібненням: а –  $V_4C-TiB_2$ , б –  $LaB_6-TiB_2$





а



б

Рисунок 5.3 – Мікроструктура порошку евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$ , одержаного механічним подрібненням (а) та спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$  (б)

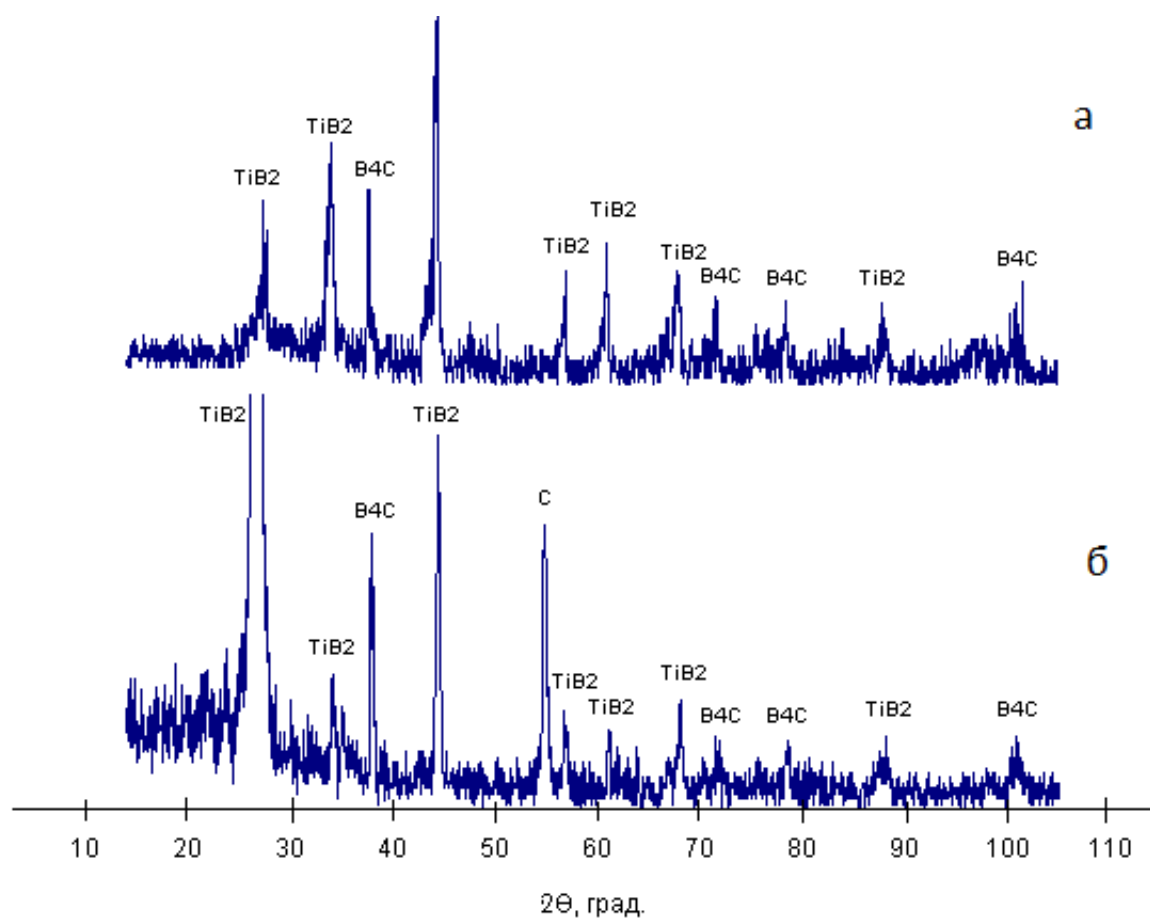


Рисунок 5.4 – Рентгенограми порошку евтектичного сплаву  $B_4C$ - $TiB_2$  після магнітної сепарації (а) та спеченої пресовки (б)

### 5.1.2 Одержання порошків евтектичних сплавів методом розпилення розплавів

З метою збільшення ступеня ізотропії та міцності матеріалу порошку, порошки отримували також способом розпилення розплаву евтектичного складу методом відцентрового розпилення, що відрізняється від попередньої методики значною простотою процесу [171-174].

На прикладі системи  $B_4C-TiB_2$ , в якості вихідних матеріалів використовувались порошки дибориду титану  $TiB_2$ , та карбіду бору  $B_4C$  вироблені на Донецькому заводі хімреактивів з чистотою 98 мас.% та середнім діаметром частинок  $\sim 1$  мкм. Порошки взяті у евтектичному співвідношенні 77 об.%  $B_4C$  + 23 об.%  $TiB_2$ , відповідно до даних роботи [116], змішувались шляхом 10 разового протирання через сито з розміром комірок 50 мкм. В якості пластифікатора використовувався 2,5 % водний розчин полівінілового спирту. Пресування зразків довжиною 60 мм і діаметром 30 мм здійснювалося на гідравлічному пресі. Пресуванням при 50 МПа була одержана заготовка з середньою пористістю 50 %, яка піддавалась сушці у вакуумній сушильній шафі протягом 12 годин при 100 °С. Для підвищення міцності стержні піддавались спіканню при температурі 1600 °С у вакуумній шахтній електропечі [171].

Одержані стержні піддавались відцентровому розпиленню на промисловій плазмовій установці створеній в Інституті електрозварювання ім. Е.О. Патона (рис. 5.5). В основу установки покладений відцентровий метод при якому джерелом нагріву служить плазмова дуга, а розпилення розплаву здійснюється за рахунок відцентрового ефекту [171, 175, 176].

Основною особливістю такого методу є те, що він являється саморегулюючим і дозволяє одержувати порівняно невелику різницю в гранулометричному складі частинок порошку. Крім цього, можливість точного виконання умов розпилення стержня забезпечує високу однорідність одержаних сферичних частинок. Використання в якості джерела нагріву

високотемпературної плазмової дуги дозволяє одержувати порошки з частинками сферичної форми із матеріалів з високою температурою плавлення. При цьому, плазмова дуга також виявляє рафінуючу дію на розплав [171].

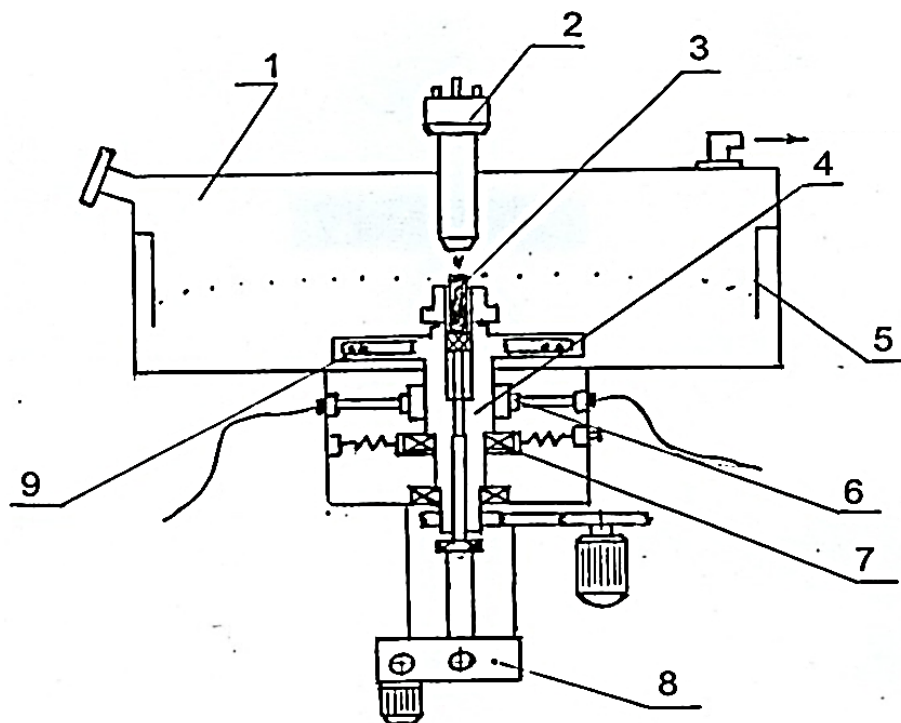


Рисунок 5.5 – Схема установки для відцентрового розпилення: 1 – камера; 2 – плазмотрон; 3 – дослідний зразок сплаву; 4 – обертач; 5 – екран; 6 – струмопідвід; 7 – вузол рухомого підшипника; 8 – вузол подачі зразка; 9 – вузол стабілізації валу [171]

Стержні розпилювались при напрузі плазмової дуги 38-40 В, силі струму 450-470 А та частоті обертання стержня 7000-7100 об/хв. При вказаних параметрах процесу одержували сферичні частинки розміром 100 – 500 мкм [171].

Мікроструктура одержаних порошків вивчалася з використанням скануючого електронного мікроскопу "Selmi PEM 106 И" з EDS приставкою. Рентгенофазовий аналіз проводився на установці Rigaku Ultima IV.

Мікромеханічні властивості досліджувалися за допомогою мікротвердоміра MНV-1000 при навантаженні 3 Н [171].

Одержаний в результаті відцентрового плазмового розпилення порошок евтектичного сплаву системи  $B_4C-TiB_2$  був темно-сірого кольору, характерного для вихідних порошків карбіду бору та дибориду титану. Дослідження макроструктури частинок порошку з використанням скануючої електронної мікроскопії показало, що більшість частинок мають сферичну форму, яка характерна для порошків, одержаних розпиленням розплавів [177], хоча зустрічаються і частинки неправильної форми (рис. 5.6). Наявність частинок порошку неправильної форми може бути наслідком деформації частинок під час або після кристалізації в результаті взаємодії між собою або зі стінками камери. Розмір одержаних евтектичних частинок склав від 100 мкм (мінімальна фракція) до 500 мкм (максимальна фракція). Гранулометричний аналіз одержаного евтектичного порошку показав, що близько 60 мас. % порошку складає фракція 300-500 мкм, 35 мас. % – фракція 100-200 мкм, все інше – фракція <100 мкм, яка в основному складається з однофазних частинок несферичної форми, а тому не піддавалась детальному аналізу [171].

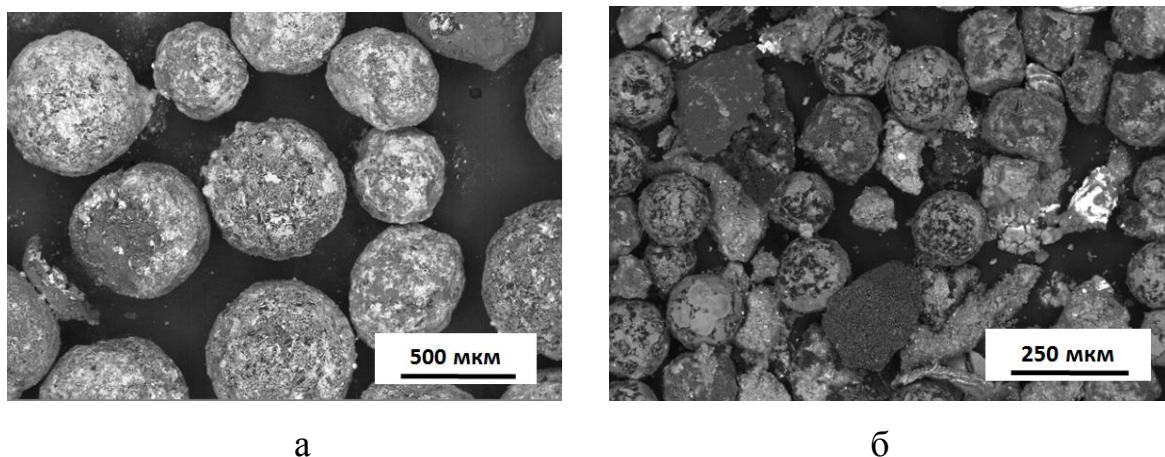


Рисунок 5.6 – Макроструктура порошку евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$ , одержаного відцентровим розпиленням: а – крупна фракція, б – дрібна фракція [171]

Дослідження мікроструктури частинок порошку за допомогою скануючого електронного мікроскопа показало, що для частинок з розмірами близько 100 мкм, характерною є достатньо рівномірна евтектична структура, яка складається з матриці з карбіду бору темно сірого кольору, армованої стержневими або пластинчастими включеннями дибориду титану світлого кольору (рис. 5.7 а, б). Така мікроструктура є типовою для спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $V_4C-TiB_2$  [129]. На мікроструктурі доволі чітко проглядаються області ромбовидної форми, які показують, що при кристалізації евтектичного сплаву  $V_4C-TiB_2$  ведучою фазою був карбід бору, який має ромбоєдричну кристалічну структуру [137].

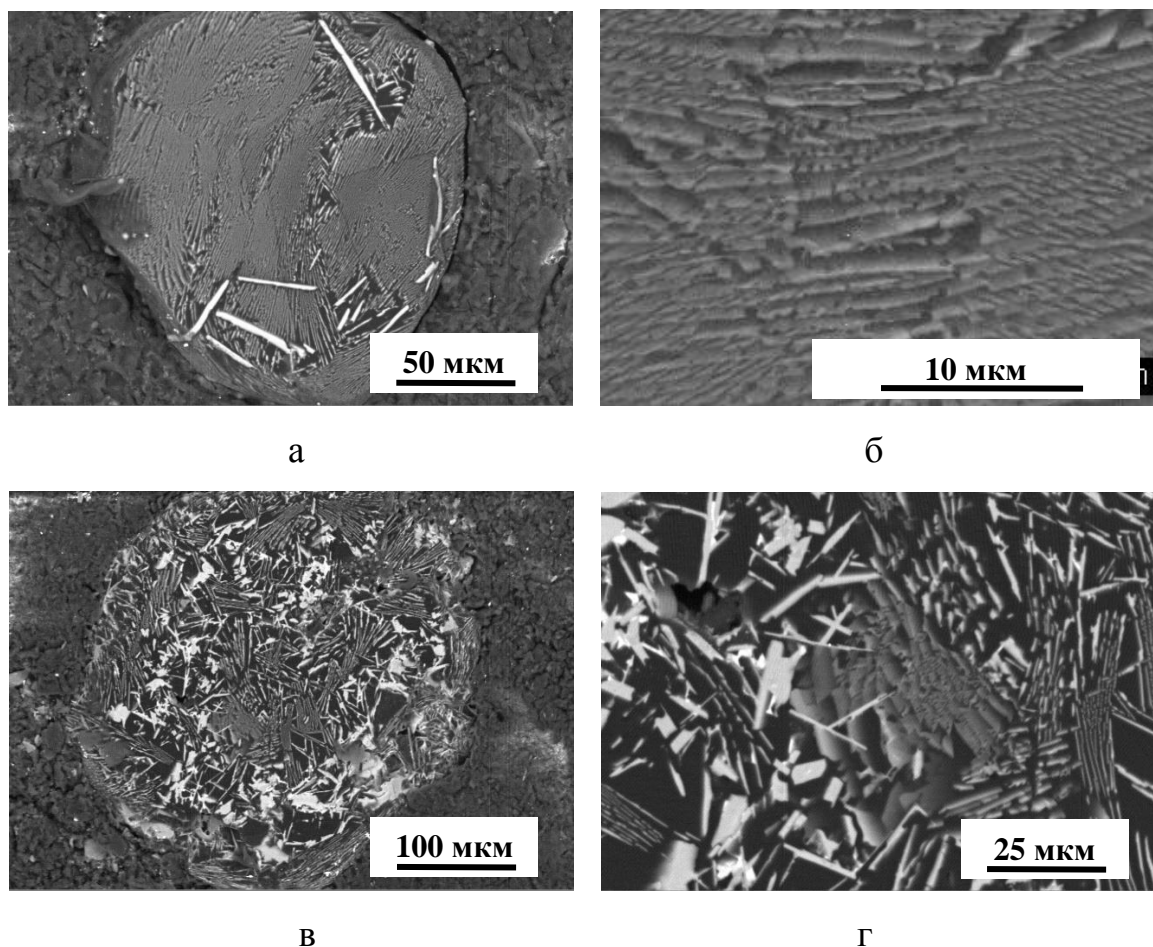


Рисунок 5.7 – Мікроструктура порошку евтектичного сплаву  $V_4C-TiB_2$ , одержаного відцентровим розпиленням: а, б – мінімальна фракція, в, г – крупна фракція [171]



За даними металографічного аналізу середній розмір диборидних армуючих включень склав 0,3 мкм, середня відстань між ними – 0,3 мкм. Такі розміри є дещо нижчими за розміри включень та середню відстань між ними одержані для спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  – 0,5 мкм та 0,8 мкм, відповідно [129]. Одержані структурно-геометричні характеристики мікроструктури є наслідком значно вищих швидкостей охолодження, які забезпечує метод відцентрового розпилення ( $10^5$  °C/сек), в порівнянні з методом безтигельної зонної плавки ( $10^2$  °C/сек) [178]. Значно вищі швидкості охолодження закономірно приводять до значно вищих температурних градієнтів, що, в свою чергу, сприяє подрібненню мікроструктури евтектичних сплавів [2]. Також на мікроструктурі евтектичних частинок  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  з мінімальним розміром спостерігаються більш крупні включення дибориду титану з поперечним розміром 1-5 мкм, що може бути наслідком концентраційного переохолодження, викликаного локальною зміною хімічного складу, або наявністю домішок у розплаві [171].

Дослідження мікроструктури частинок евтектичного порошку  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  більш крупних фракцій (200-500 мкм) показали, що для них характерною є достатньо нерівномірна евтектична структура, яка складається з матриці з карбіду бору темно сірого кольору, армованої включеннями дибориду титану світлого кольору (рис. 5.7 в, г). Причому включення дибориду титану розміщені у матричній фазі хаотично і мають різну форму: від дрібнозернистої стержневої з поперечним діаметром включень порівняним з дрібнозернистими частинками (до 0.3 мкм) до близької до крупнозернистої рівноважної з розмірами до 20-30 мкм. Також на крупних частинках спостерігаються пори розміром до 10 мкм [171].

Відмінність у структурі дрібнодисперсних та крупнодисперсних фракцій пояснюється тим, що у більшому об'ємі частинки значно важче реалізувати рівномірний фронт кристалізації, який є необхідною умовою для одержання гомогенної евтектичної структури [2]. Така поведінка може вказувати на те, що під час розпилення розплаву евтектичного складу у частинках з розмірами до

500 мкм формується велика кількість центрів кристалізації, що в результаті призводить до утворення комірчастої структури (рис. 5.7 в, г). Очевидно, що під час кристалізації евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$  в умовах відцентрового розпилення, в крупних частинках превалює концентраційне переохолодження, яке може бути наслідком локальної неоднорідності хімічного складу у розплаві, а також природи зародження та росту евтектичних сплавів на основі карбіду бору [179].

Рентгенофазовий аналіз порошку евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$ , одержаного відцентровим плазмовим розпиленням, підтвердив, що він складається тільки з фаз карбіду бору ( $B_4C$ ) і дибориду титану ( $TiB_2$ ) (рис. 5.8) [171].

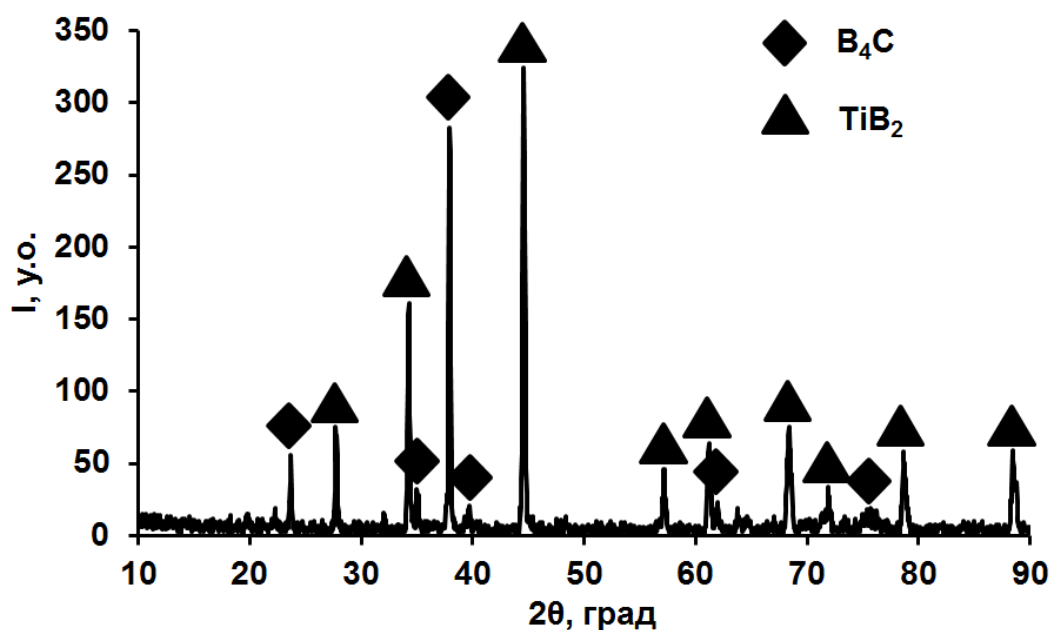


Рисунок 5.8 – Дифрактограма порошку евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$ , одержаного відцентровим розпиленням [171]

Дослідження технологічних властивостей показало, що насипна щільність одержаного відцентровим розпиленням порошку евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$  фракції 300-500 мкм дорівнює  $1,45 \text{ г/см}^3$ , а його текучість –  $5,5 \text{ г/с}$ . Експериментальні дослідження мікромеханічних характеристик показали, що середнє значення твердості по Віккерсу одержаного порошку складає 33,57



ГПа. Така твердість задовільно співпадає з твердістю спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $V_4C-TiB_2$  [129]. Середня тріщиностійкість, розрахована по методу мікроіндентування, одержана на рівні  $6,23 \text{ МПа м}^{1/2}$ , що також є на рівні спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $V_4C-TiB_2$  [129]. Одержана експериментально середня міцність на стиснення частинок розмірами до 500 мкм склала 12,4 ГПа. Одержані дані дозволяють припустити перспективність використання одержаного плазмовим відцентровим розпиленням порошку евтектичного сплаву  $V_4C-TiB_2$  в якості абразивного матеріалу, а також для газотермічного напилення зносостійких покриттів [171].

Таким чином, розглянуто фізико-хімічні основи одержання порошків евтектичних сплавів  $V_4C-TiB_2$  та  $LaB_6-TiB_2$  методами механічного подрібнення попередньо виплавлених евтектичних сплавів, а також відцентрового плазмового розпилення, які можуть бути реалізовані для подальшого компактування і отримання ізотропних полікристалічних евтектичних сплавів [171].

## **5.2 Дослідження кінетики компактування порошків евтектичного сплаву $V_4C-TiB_2$ в умовах іскро-плазмового спікання**

Оскільки фазові складові евтектичних сплавів  $V_4C-TiB_2$  та  $LaB_6-TiB_2$ , зазвичай, погано ущільнюються традиційними методами порошкової металургії, кінетика їх компактування досліджувалась в умовах іскро-плазмового спікання на установці «Dr. Sinter» (Sumitomo corp., Японія) [159-168]. Зразки діаметром 10 та 20 мм спікалися при температурах 1400–1900 °С у вакуумі. Тиск під час спікання становив 50-100 МПа, а витримка при максимальній температурі – 1-7 хв. Пористість спечених зразків визначалася методом гідростатичного зважування.

Спечені зразки діаметром 20 мм розрізались на балочки розміром 2,5x3x20 мм на електроерозійному станку і шліфувалися алмазними пастами.

Випробування на міцність проводилися при кімнатній температурі та при 1600°C на установці „Instron 4505” методом триточкового згину у вакуумі  $P \geq 1,3 \times 10^{-3}$  Па. Швидкість навантаження складала 0,5 мм/хв, відстань між опорами 16 мм.

Мікроструктура одержаних зразків, а також зламів вивчалася з використанням скануючого електронного мікроскопу "Selmi PEM 106И" з EDS приставкою.

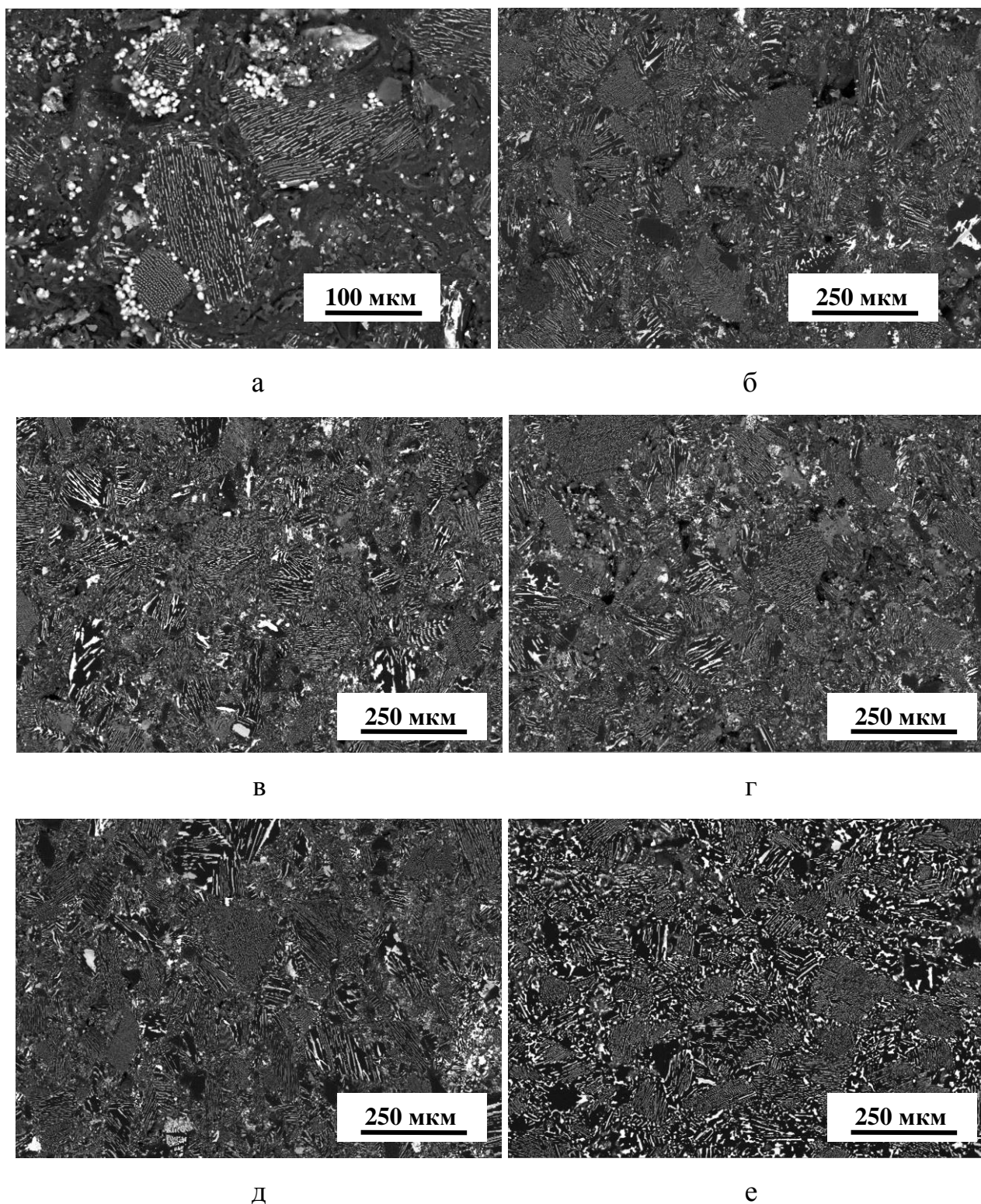
### 5.2.1 Дослідження мікроструктури і фазового складу

Аналіз мікроструктури одержаних електророзрядним спіканням пресовок  $B_4C-TiB_2$  та  $LaB_6-TiB_2$  показав (рис. 5.9, 5.10), що композити у всьому діапазоні температур та часу витримки представляють собою полікристалічний матеріал, що складається з хаотично орієнтованих по об'єму пресовки евтектичних зерен. Евтектичні зерна представляють собою матрицю із карбиду бору або гексабориду лантану, армовану регулярно розташованими стержневими та пластинчастими включеннями із дибориду титану.

Середній поперечний розмір армуючих включень та середня відстань між ними відповідає значенням цих же параметрів евтектичної структури до спікання [10, 129]. Середній розмір зерен співрозмірний з розмірами частинок порошку після подрібнення і складає приблизно 50–100 мкм.

Рентгенофазовий аналіз спечених зразків показав, що вони складаються з фазових складових відповідних евтектичних сплавів (рис. 5.4 б). Наявність лінії вуглецю може бути пов'язана з тим, що іскро-плазмове спікання проводилося в графітовій прес-формі.

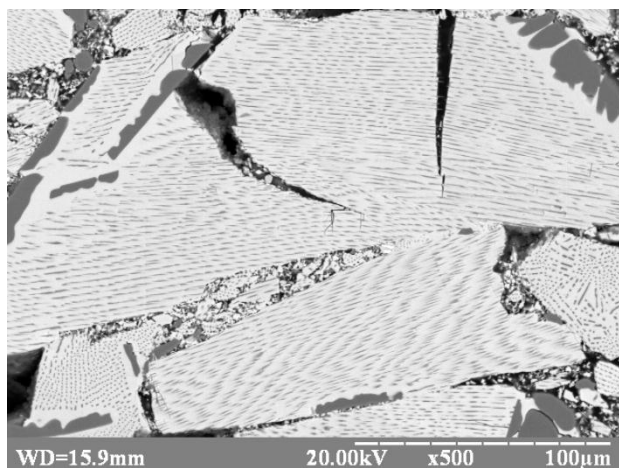
Границі зерен у спечених зразках представляють собою стики евтектичних зерен з підвищеною дефектністю і пористістю, які заповнені дрібними уламками, що утворилися під час одержання порошку та наступного його пресування (рис. 5.11, 5.12).



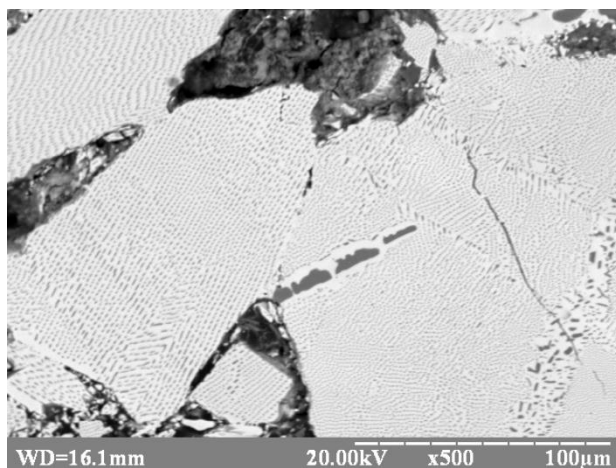
а – 1400 °C, б – 1500 °C, в – 1600 °C, г – 1700 °C, д – 1800 °C, е – 1900 °C

Рисунок 5.9 – Мікроструктура пресовок із порошків евтектичного сплаву  $V_4C-TiB_2$ , спечених протягом 1 хв при різних температурах [159]

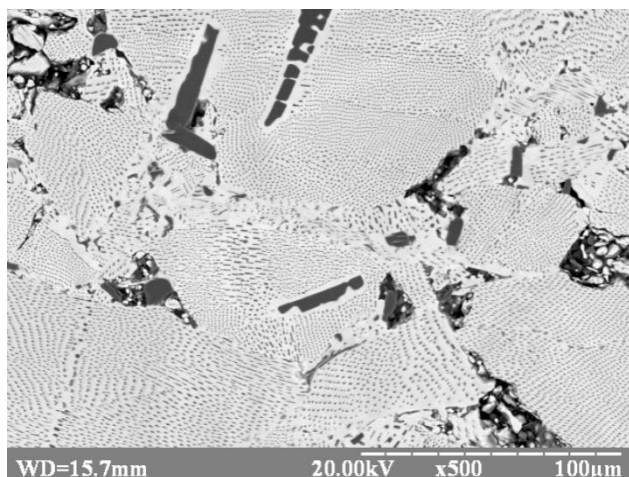




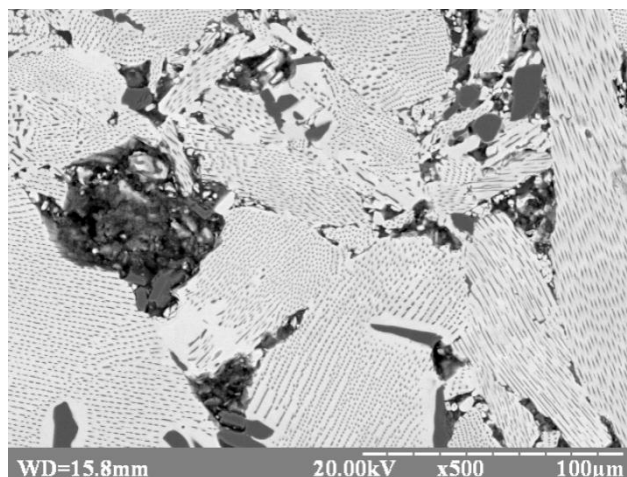
а



б



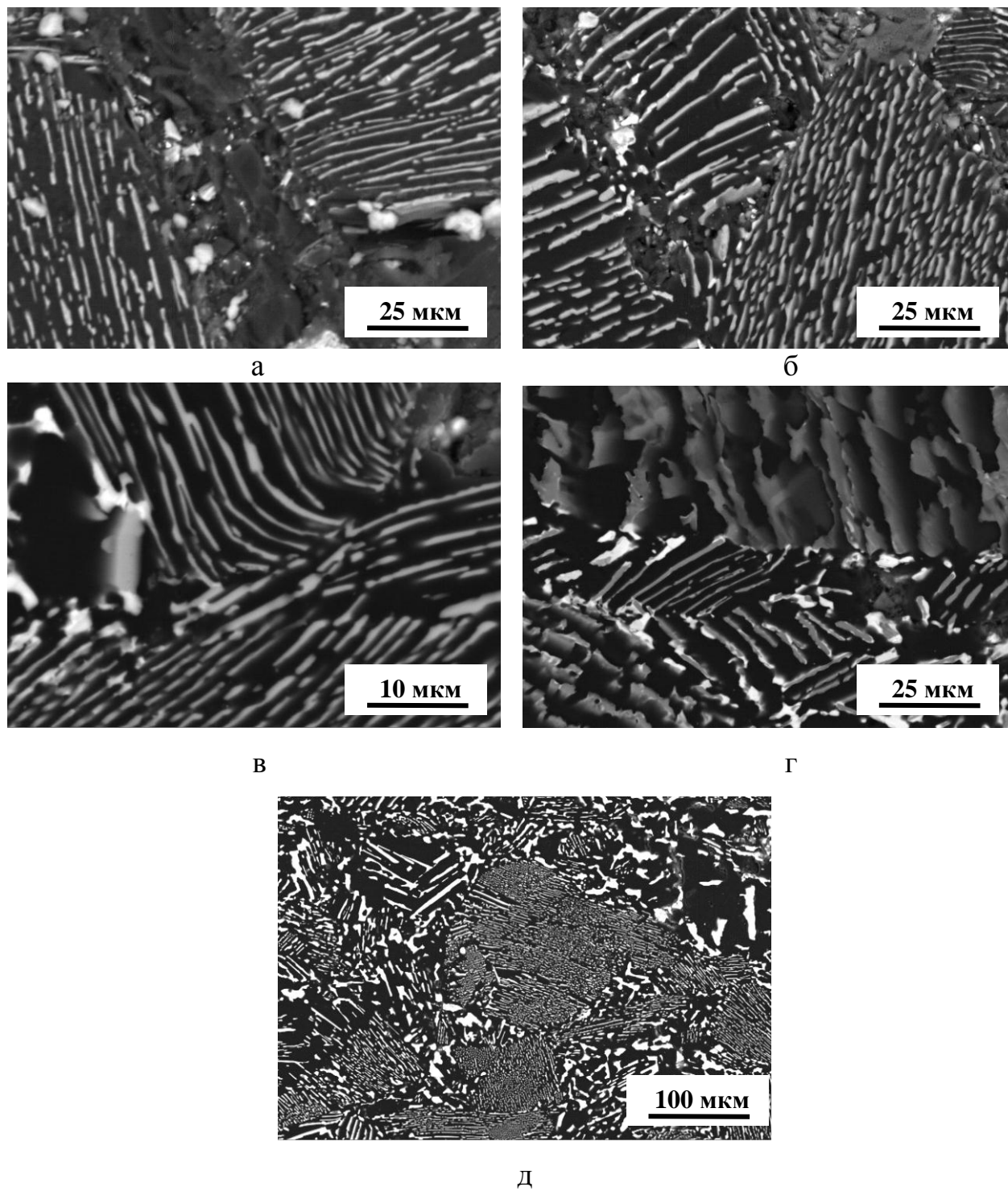
в



г

а – 1400 °C; б – 1600 °C; в – 1800 °C; г – 1900 °C

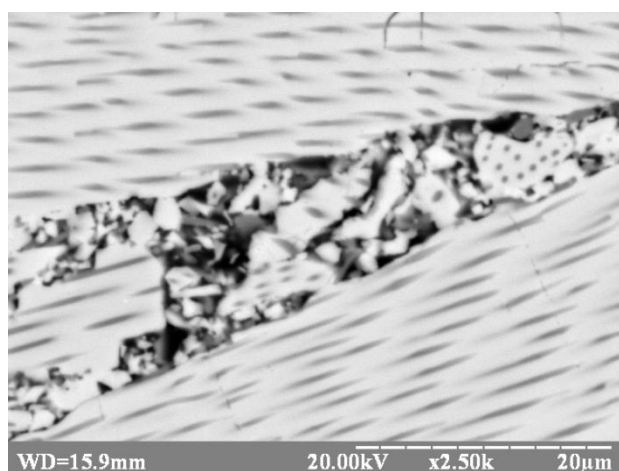
Рисунок 5.10 – Мікроструктура одержаного іскро-плазмовим спіканням композита  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  [167]



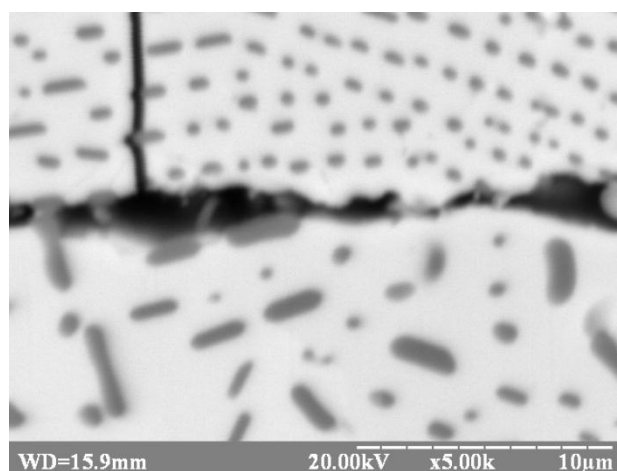
а – 1400 °С, б, в – 1800 °С (1 хв), г – 1800 °С (7 хв), д – 1900 °С

Рисунок 5.11 – Мікроструктура границь зерен евтектичного сплаву  $B_4C$ – $TiB_2$ , спечених при різних температурах [159]

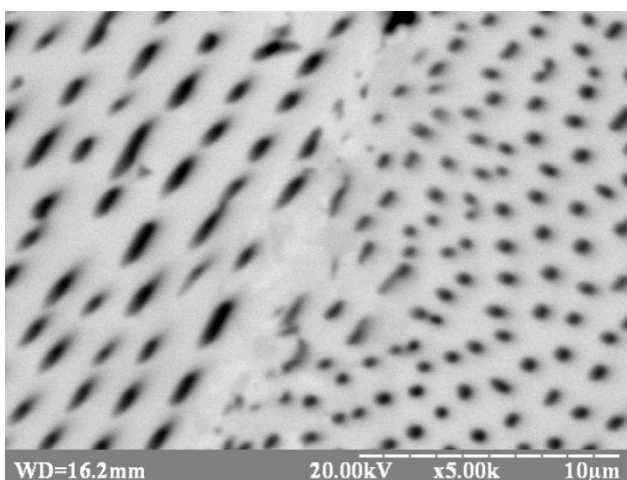




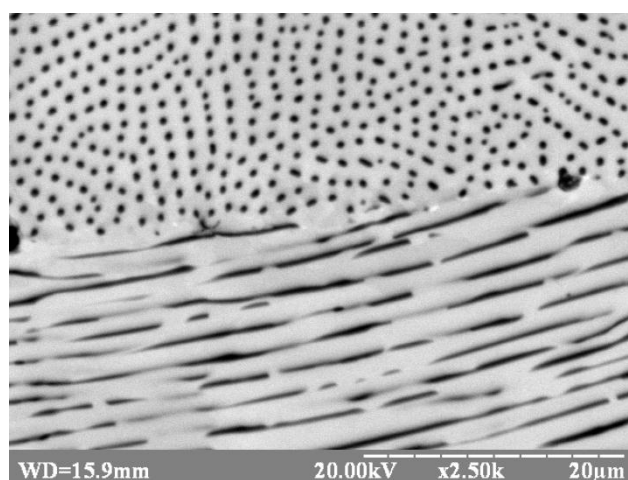
а



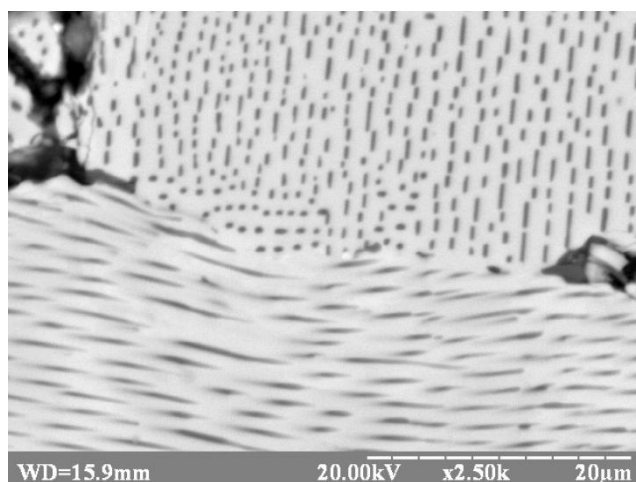
б



в



г



д

а, б – 1400 °C, в – 1600 °C та г – 1700 °C

Рисунок 5.12 – Мікроструктура границь зерен евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6$ - $\text{TiB}_2$  спеченого при різних температурах [167]

Досконалість мікроструктури матеріалу залежить від температури спікання і часу ізотермічної витримки. Так на зразках спечених при температурах 1400–1500 °C спостерігалось інтенсивне викришування матеріалу під час приготування шліфів, що свідчить про досить низьку міцність зв'язку між зернами (рис. 5.9, 5.10).

Також на зразках композиту  $B_4C-TiB_2$  спечених при температурі 1400–1500 °C на границях зерен спостерігаються сферичні частинки світлого кольору (рис. 5.9 а), що може свідчити про досягнення у цих місцях температури плавлення евтектики і перетворення стержневих і пластинчатих включень  $TiB_2$  у сферичні рівновісні. Таке підвищення температури може бути спричинене виникненням іскріння при пропусканні електричного струму через матеріал внаслідок поганого контакту між зернами.

Подальше підвищення температури і часу іскрово-плазмового спікання сприяє підвищенню досконалості структури границь і міцності зчеплення, тому ефект сферидизації не спостерігається (рис. 5.9, 5.11). Починаючи з температури 1600 °C включення диборидної фази проростають у сусідні зерна, формуючи, таким чином, міцні міжзеренні контакти у композитах обох систем (рис. 5.11 б-г, 5.10 в, г). Окрім того, по границях зерен між частинками порошку, що зрослися, збільшується діаметр диборидних включень, що свідчить про реалізацію дифузійно-в'язкого механізму ущільнення, при протікання якого джерелами та стоками вакансій є границі розподілу між матричною фазою та диборидними волокнами матеріалу частинок порошку.

При температурах вищих за 1800 °C в мікроструктурі композитів системи  $B_4C-TiB_2$  виявляються ділянки з вторинною евтектичною мікроструктурою, що утворилася із рідинної фази (рис. 5.11 г), що свідчить про локально неоднорідне нагрівання матеріалу пресовки в умовах іскрово-плазмового спікання. Підвищення температури спікання у даній системі до 1900 °C приводить до певної деградації евтектичної структури, а саме, до укрупнення диборидних включень і збільшення площі ділянок з чистою карбідборною матрицею (рис. 5.11 д), що можна вважати негативним ефектом.

Мікроскопічний аналіз та гідростатичне зважування зразків обох систем показали, що підвищення температури спікання і часу ізотермічної витримки закономірно приводить до інтенсифікації усадки та зменшення пористості (рис. 5.13).

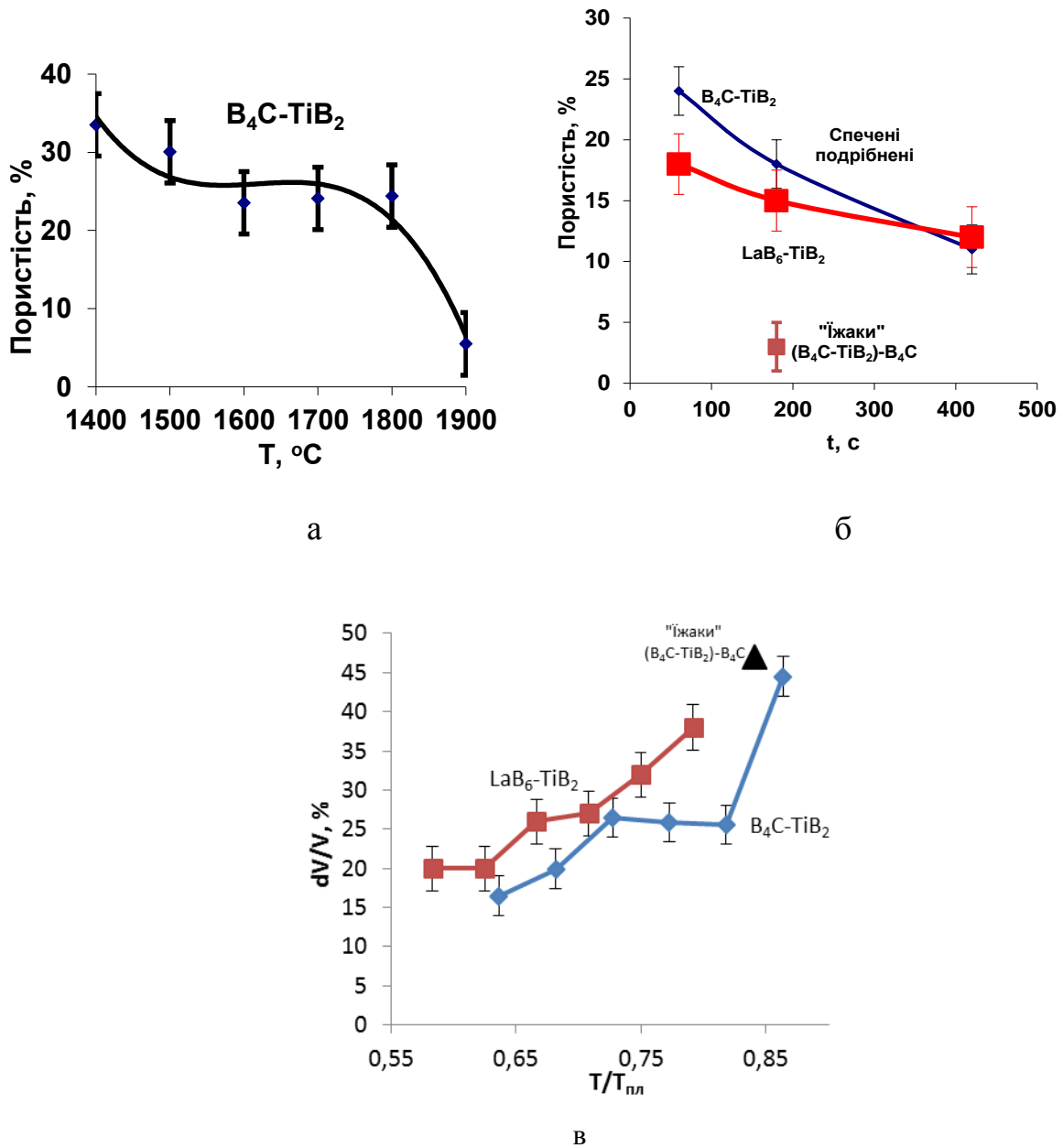


Рисунок 5.13 – Кінетика ущільнення пресовок із порошків евтектичних сплавів B<sub>4</sub>C–TiB<sub>2</sub> та LaB<sub>6</sub>–TiB<sub>2</sub> під час іскро-плазмового спікання: а, с - T= 1800 °C, P =50 МПа, б - t=60 с, P=50 МПа [159, 167]



З залежностей видно, що ущільнення починає активно проходити тільки при температурах вищих за 1800 °С, що можна пов'язати з початком проходження пластичної деформації в спечених евтектичних сплавах (рис. 5.13 а). Оскільки на мікроструктурах зразків не спостерігається значна пластична деформація евтектичних зерен (рис. 5.9 - 5.12), то можна припустити, що зменшення пористості проходить за рахунок їх перегруповування, тобто завдяки міжзеренному проковзуванню. А оскільки пори у зразках знаходяться по границях зерен, то в результаті і відбувається загальне зниження пористості (рис. 5.13).

Співставлення кінетичних залежностей (рис. 5.13 б, в) ущільнення порошків евтектичних сплавів з гексаборидною та карбідборною матрицею дозволило виявити три характерних етапи: 1) перегруповування, подрібнення та більш щільна укладка частинок порошку (рис. 5.9 а-г, 5.10 а, 5.11 а); 2) більш щільна укладка в режимі взаємоузгоджених процесів проковзування та зміни форми зерен внаслідок локальної пластичної деформації на міжчастинних контактах і зернограничного механізму перенесення маси (рис. 5.9 д, 5.10 б, 5.11 б, в), 3) високотемпературної повзучості матеріалу частинок за механізмами пластичної деформації та дифузійно-в'язкого механізму перенесення маси як вздовж границь зерен (рис. 5.11 г, 5.12 в), так і по об'єму (рис. 5.9 е, 5.11 д) частинок порошку.

Зниження пористості також можливе і завдяки мікропластичній деформації деяких евтектичних зерен (рис. 5.11 г, 5.12 д), площини найбільш легкого ковзання матриці у яких співпадають з напрямком прикладення навантаження. Збільшення часу ізотермічної витримки з 1 до 7 хвилин при 1800 °С також значно інтенсифікує усадку і зменшує пористість зразків (рис. 5.13 б), що підтверджує проходження термічно-активованої пластичної деформації при цій температурі. Таким чином це може свідчити про те, що перехід з крихкого у в'язкий механізм деформації для даних евтектичних сплавів, відбувається при температурах вищих за 1800 °С [159, 167].

### 5.2.2 Дослідження міцності на згин

Для зразків евтектичних сплавів  $B_4C-TiB_2$  та  $LaB_6-TiB_2$  спечених при  $1800\text{ }^{\circ}C$  проводилося вимірювання міцності на згин при кімнатній температурі та при  $1600\text{ }^{\circ}C$ . Встановлено, що міцність спеченого евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$  при кімнатній температурі досягає  $230\text{ МПа}$  і незначно перевищує міцність спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву такого ж складу ( $190\text{ МПа}$ ) [180]. Такий результат можна пояснити частковою релаксацією на дефектах мікронапружень, що виникають завдяки різниці коефіцієнтів термічного розширення карбіду бору і дибориду титану, а також ізотропністю мікроструктури на мезорівні, що приводить до зернограничного зміцнення матеріалу.

Фрактографічні дослідження поверхні руйнування показали, що зразки зруйновані при кімнатній температурі мають переважно змішаний крихкий характер руйнування: частина зразка руйнується транскристалітно, інша частина – інтеркристалітно (рис. 5.14).

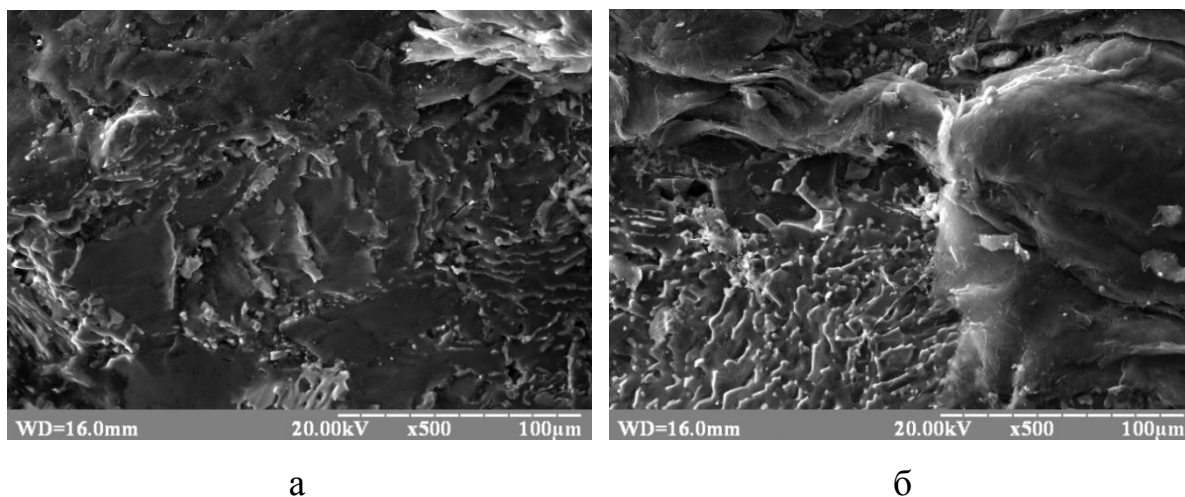
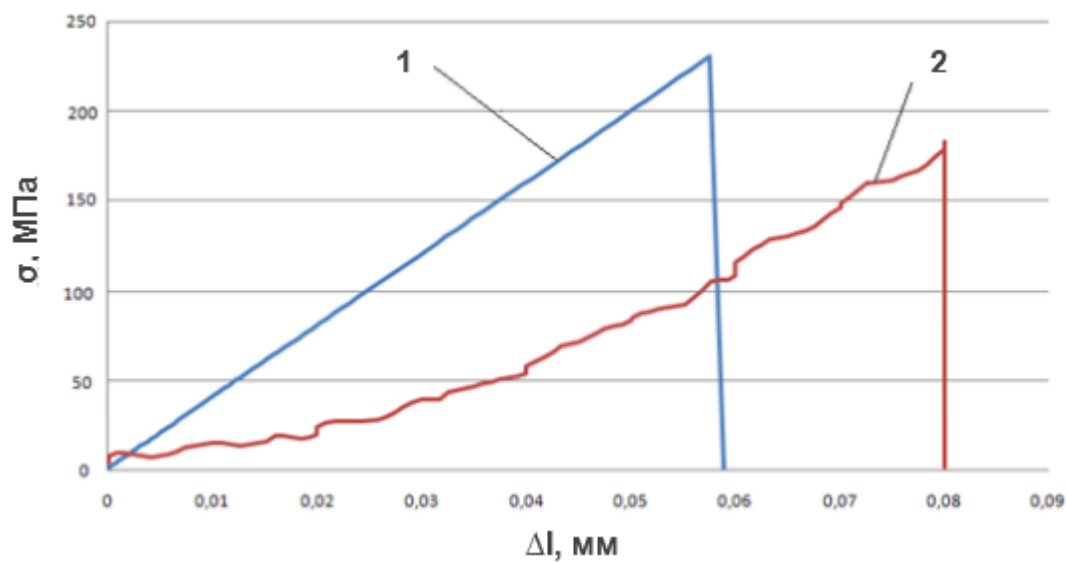


Рисунок 5.14 – Мікроструктура зламів спеченого евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$  зруйнованого при температурі: а –  $20\text{ }^{\circ}C$ , б –  $1600\text{ }^{\circ}C$

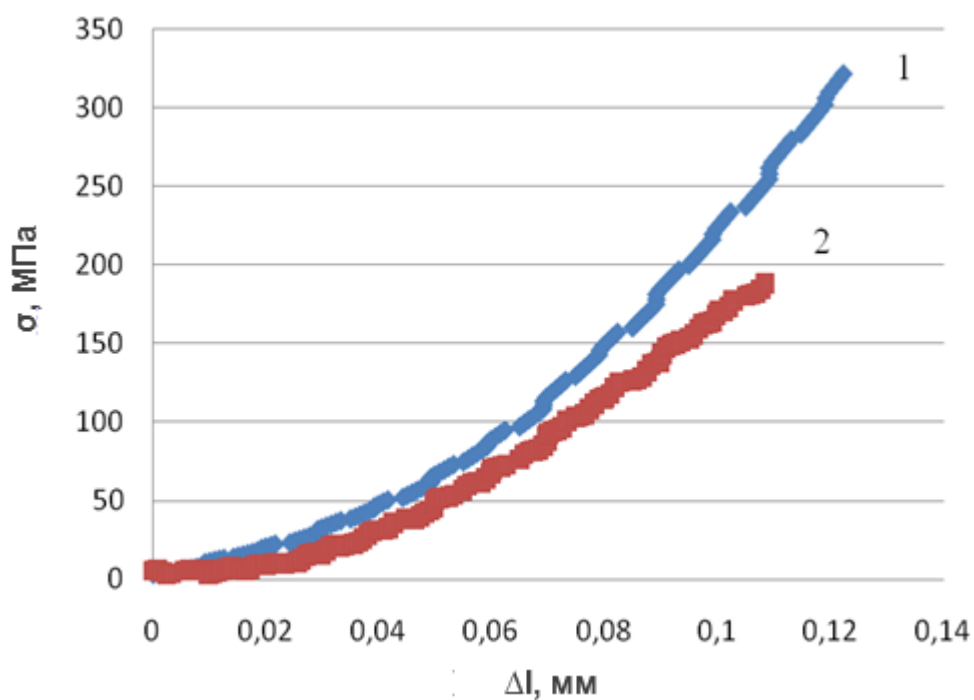
Міцність на трьохточковий згин спеченого при 1800 °C евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{--TiB}_2$  при кімнатній температурі досягає 320 МПа, що на 100 МПа менше міцності спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву такого ж складу (420 МПа) [181]. Такий результат можна пояснити порівняно низькою міцністю границь зерен і, як наслідок, тріщиностійкістю, що підтверджується структурними дослідженнями (рис. 5.10).

Для зразків зруйнованих при 1600 °C для обох систем характерний, в основному, крихкий інтеркристалітний характер руйнування, що може вказувати на достатньо низьку міцність границь зерен, яка закономірно зростає з підвищенням температури. Як наслідок, міцність на згин зразків спеченого евтектичного сплаву  $\text{B}_4\text{C--TiB}_2$  виміряна при 1600 °C склала 180 МПа, що нижче міцності сплаву такого ж складу, одержаного спрямованою кристалізацією при цій же температурі (230 МПа) [180], а міцність на згин зразків спеченого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{--TiB}_2$  при 1600 °C склала 200 МПа, що майже вдвічі нижче міцності сплаву одержаного спрямованою кристалізацією (400 МПа) [126, 181]. Така поведінка може бути спричинена тим, що при підвищених температурах руйнування спеченого полікристалічного матеріалу починає в більшій мірі проходити по інтеркристалітному механізму. Тобто границі зерен, які представляють собою стоки різного роду дефектів, особливо пор, стають слабкою ланкою у матеріалі і руйнуються в першу чергу. У роботі [71] показано, що границі зерен у спечених композитах представляють собою аморфну фазу, яка є основною причиною зниження їх міцності при високих температурах. З іншого боку, міжфазні границі спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів не містять аморфної фази і тому вони мають значно вищі значення міцності при підвищених температурах [71]. Тобто можна стверджувати, що досконалість границь зерен і міжфазних границь є однією з основних складових високотемпературної міцності, а спрямовано закристалізовані евтектичні сплави можуть мати значно вищі механічні характеристики при підвищених температурах ніж спечені полікристалічні матеріали.

Дослідження діаграм навантаження спеченого евтектичного сплаву  $\text{V}_4\text{C}-\text{TiB}_2$  показали, що зразки випробувані і при кімнатній температурі і при  $1600^\circ\text{C}$  мають крихкий характер руйнування (рис. 5.15).



а



б

Рисунок 5.15 – Діаграми навантаження евтектичних сплавів  $\text{V}_4\text{C}-\text{TiB}_2$  (а) та  $\text{LaB}_6-\text{TiB}_2$  (б) при температурах: 1 –  $20^\circ\text{C}$ , 2 –  $1600^\circ\text{C}$

Також, помічено, що кут нахилу кривої навантаження для зразка, який випробувався при 1600 °С менший ніж у зразка, який випробувався при кімнатній температурі. Це свідчить про те, що модуль пружності композита  $B_4C-TiB_2$  при температурі 1600 °С менший за модуль пружності зразка при кімнатній температурі.

Таким чином в результаті проведеної роботи було одержано полікристалічні ізотропні матеріали, зерна яких представляють собою евтектичні сплави  $B_4C-TiB_2$  або  $LaB_6-TiB_2$ . Показано, що оптимальна структура такого матеріалу з утворенням по границях зерен вторинної евтектики досягається при температурі іскро-плазмового спікання 1800 °С. Дослідження механічних властивостей показали, що міцність на згин при кімнатній температурі спеченого евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$  незначно перевищує міцність спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів такого ж складу.

### **5.3 Оптимізація процесу одержання компактних виробів з порошків евтектичних сплавів**

Аналіз поверхонь зламів спечених евтектичних сплавів  $B_4C-TiB_2$  та  $LaB_6-TiB_2$  показав переважно інтеркристалітний характер руйнування, тому з метою зміцнення границь зерен та активації процесу спікання було запропоновано два шляхи для покращення властивостей границь зерен:

- 1) оптимізація технологічного процесу іскро-плазмового спікання шляхом збільшення тиску пресування;
- 2) модифікування евтектичних порошків шляхом витравлення матриці з поверхні частинок;
- 3) оптимізація складу композиту шляхом введення неметалевих і металевих добавок.

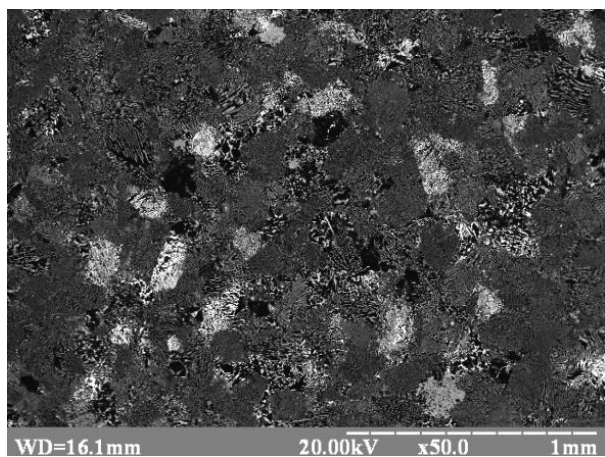
### 5.3.1 Оптимізація технологічного процесу іскро-плазмового спікання евтектичного сплаву системи $B_4C-TiB_2$

З метою перевірки впливу високотемпературної повзучості на ущільнення пресовок із композиційних порошків сплаву системи  $B_4C-TiB_2$  оптимізація технологічного процесу одержання полікристалічного евтектичного сплаву була проведена шляхом збільшення тиску пресування під час іскро-плазмового спікання. Підвищення тиску пресування матеріалів при підвищених температурах значно активує дифузійні процеси в матеріалі по механізму пластичної течії, що повинно значно покращити контакти між частинками і підвищити їх механічні властивості. Оскільки відомо, що пластична деформація у матеріалах на основі карбіду бору проходить при температурах вищих за  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  [182,183], то механізм пластичної течії може стати дієвим фактором для підвищення властивостей таких матеріалів.

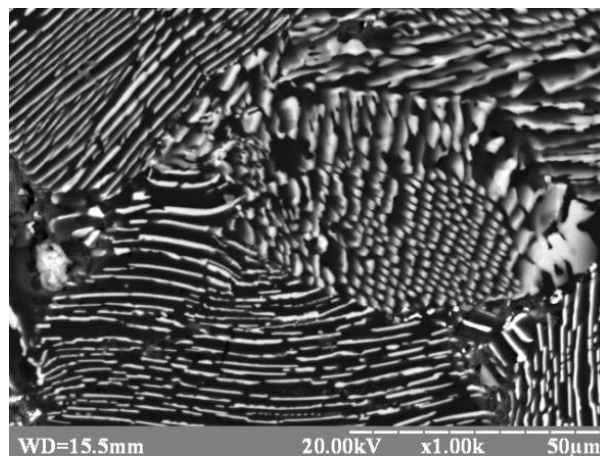
Таким чином в даній роботі було запропоновано використовувати підвищений тиск пресування  $300\text{ МПа}$  при іскро-плазмовому спіканні порошку евтектичного сплаву системи  $B_4C-TiB_2$ . Інші параметри технологічного процесу: максимальна температура  $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$  і ізотермічна витримка  $20\text{ хв.}$  Досить велика ізотермічна витримка для такого матеріалу була застосована для більш повного проходження дифузійних процесів на границях зерен.

Аналіз мікроструктури одержаних електророзрядним спіканням при тиску  $300\text{ МПа}$  пресовок  $B_4C-TiB_2$  показав (рис. 5.16 (а)), що композит представляє собою полікристалічний матеріал, що складається з хаотично орієнтованих по об'єму пресовки евтектичних зерен, акомодованих по формі в результаті пластичної деформації та дифузійно-в'язкого плину, свідченням яких є проростання диборидних фаз з одного евтектичного зерна в сусіднє та одночасне викривлення волокон та матричної фази.

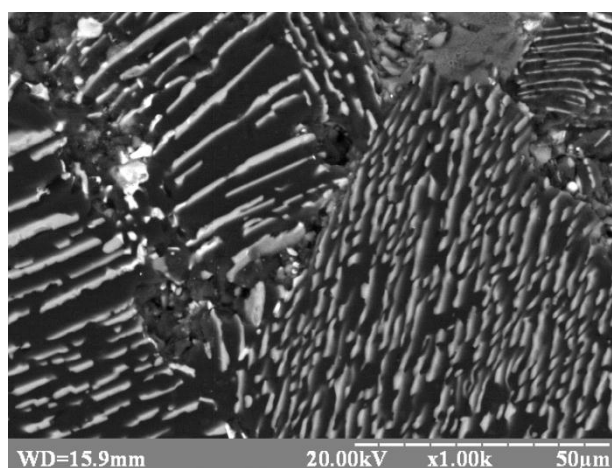




а



б



в

Рисунок 5.16 – Мікроструктура спеченого евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$  при тиску 300 МПа (а, б) та 50 МПа (в)

Евтектичні зерна представляють собою матрицю із карбиду бору темно сірого кольору, армовану регулярно розташованими стержневими та пластинчастими включеннями із дибориду титану світлого кольору. Середній поперечний розмір армуючих включень та середня відстань між ними відповідає значенням цих же параметрів евтектичної структури до спікання – 0,5 - 1 мкм та 1 – 1,5 мкм, відповідно. Середній розмір зерен співрозмірний з розмірами частинок порошку після подрібнення і складає близько 50-100 мкм. Границі зерен у спечених при підвищеному тиску зразках представляють собою досконалі стики евтектичних зерен без наявності видимих дефектів і пор (рис. 5.16 (б)). Причому в багатьох місцях спостерігається проростання диборидних



включень з одного зерна в інше, що може свідчити про проходження дифузійних процесів між зернами і, як наслідок, зміцнення зв'язків між ними. В деяких місцях на границях зерен, особливо на потрійних стиках спостерігається невелика (1-2 %) пористість, яка все ж є значно меншою ніж у зразків одержаних при нижчих тисках пресування (рис. 5.16 (в)).

Дослідження мікромеханічних характеристик спечених при підвищеному тиску зразків показали, що мікротвердість композитів лежить у межах  $51,46 \pm 13,27$  ГПа, що знаходиться на рівні, а тріщиностійкість на 25 % (у межах  $6,97 \pm 1,53$  МПа м<sup>0.5</sup>) перевищує дані виміряні на зразках одержаних при нижчих тисках пресування.

Також для спечених зразків проводилося вимірювання міцності на згин. Встановлено, що міцність спеченого евтектичного сплаву  $V_4C-TiB_2$  при кімнатній температурі досягає 303 МПа, що більш ніж в 1,5 рази перевищує міцність спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву такого ж складу (190 МПа) [128] та на 25 % перевищує дані виміряні на зразках одержаних при нижчих тисках пресування (230 МПа).

Таким чином, дослідження показали, що підвищення тиску пресування позитивно впливає на механічні властивості полікристалічного евтектичного сплаву  $V_4C-TiB_2$  шляхом підвищення міцності границь зерен за рахунок активації дифузійних процесів та пластичної течії, активованих підвищеним тиском пресування під час іскро-плазмового спікання.

### **5.3.2 Створення модифікованої морфології поверхні частинок евтектичних порошків**

За другим варіантом порошки евтектичних сплавів оброблялись таким чином, щоб на поверхні частинок утворити оголені включення армуючої фази. Метою такого підходу є підвищення питомих контактних напружень між частинками під час спікання. Для досягнення цієї мети потрібно було видалити з поверхні частинок матричну фазу. При цьому армуюча фаза (диборид титану)

повинна залишитися недоторканою. Найбільш простим методом для цього може стати хімічне травлення. Так у випадку евтектичного порошку  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  травлення концентрованою азотною кислотою  $\text{HNO}_3$  приводить до необхідного результату (рис. 5.17).

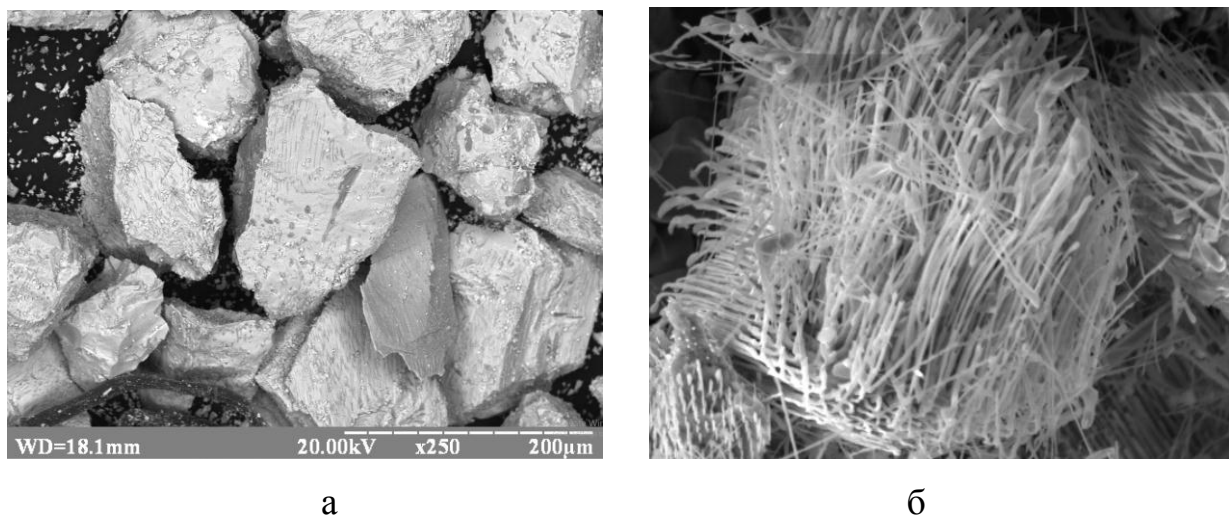


Рисунок 5.17 – Мікроструктура поверхні евтектичного порошку  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  до обробки (а) і після обробки концентрованою азотною кислотою  $\text{HNO}_3$  (б)

Проте, для випадку евтектичного порошку системи  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  задача дещо складніша, тому що, по-перше, добре відомо, що карбід бору є стійким до дії більшості кислот і солей [184]. По-друге, складно підібрати такий реактив, який би діяв саме на карбід бору і не діяв на диборид титану. Єдиним таким реактивом для  $\text{B}_4\text{C}$ , про який є інформація в літературі і, який би відповідав хоча б першій умові, є  $\text{KNO}_3$ . В роботі [185] авторами було запропоновано використовувати для травлення карбіду бору розплав  $\text{KNO}_3$ . Тому цей реактив було обрано спочатку для витравлення матричної фази  $\text{B}_4\text{C}$  з поверхні частинок евтектичного порошку  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ . Дослідження показали, що навіть після довготривалої витримки (до 5 год) у розплаві  $\text{KNO}_3$ , помітного витравлення матричної фази не спостерігається (рис. 5.18 (а)). Структура поверхні частинок залишилась незмінною в порівнянні зі структурою евтектичного порошку  $\text{B}_4\text{C-}$

TiB<sub>2</sub> до обробки (рис. 5.18 (б)). Така поведінка може свідчити про те, що або даний реактив не взаємодіє з матрицею B<sub>4</sub>C, або взаємодіє і з матрицею, і з армуючими включеннями одночасно. Оскільки жоден варіант не був прийнятним для досягнення поставленої мети, то подальші дослідження в даному напрямку були визнані як такі, що не мають сенсу і припинені.

З іншого боку в літературі найчастіше згадується електрохімічне травлення матеріалів на основі B<sub>4</sub>C з використанням розчинів лугів, наприклад, КОН [133, 184,186]. Такий метод досить просто реалізувати для травлення компактних матеріалів на основі карбіду бору, але для обробки порошків він є мало прийнятним, оскільки дуже важко організувати передачу струму з необхідним потенціалом для кожної частинки порошку. Тому і цей метод було визнано неприйнятним для досягнення поставленої мети.

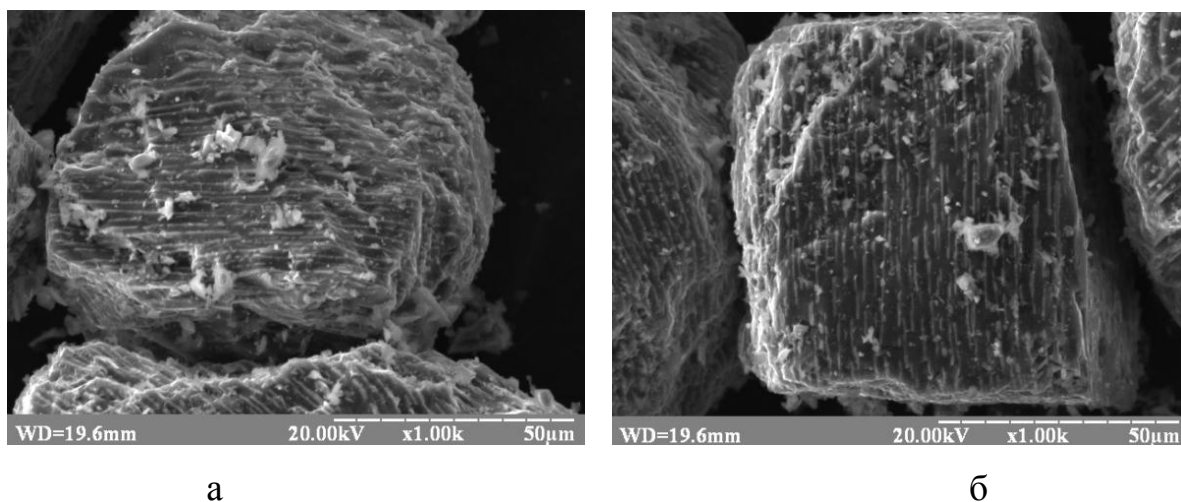


Рисунок 5.18 – Мікроструктура евтектичного порошку B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> після травлення в розплаві KNO<sub>3</sub> (а) та до обробки (б).

Ще одним методом дієвого впливу на матеріал є окислення поверхні частинок порошку. Так відомо, що при окисленні карбіду бору утворюється оксид бору (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), який досить легко розчиняється і видаляється з застосуванням етилового спирту або навіть дистильованої води [137]:

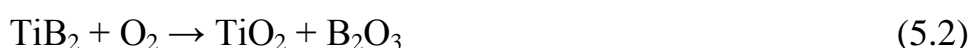


Також відомо, що карбід бору є менш хімічно стійким до окислення ніж борида перехідних металів [137], що відкриває хороші можливості для отримання бажаної структури на поверхні евтектичних порошків  $B_4C-TiB_2$ .

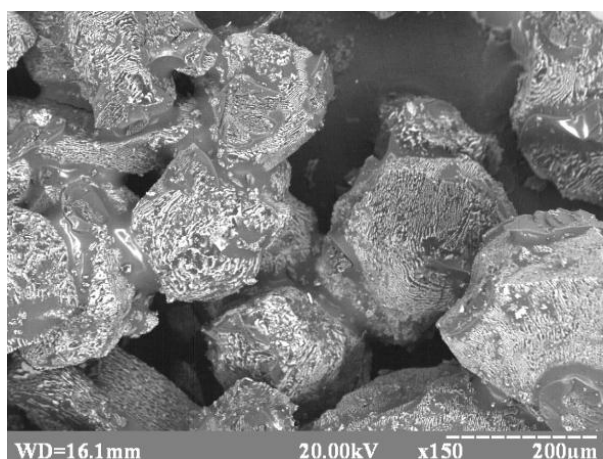
В ході дослідження евтектичні порошки  $B_4C-TiB_2$  були піддані нагріванню на повітрі до температур 500, 550 та 600 °C з витримкою 30, 60 та 120 хв. Мікроструктура порошку після окислення при 550 °C показана на **рис. 5.19 (а)**.

На поверхні частинок і на перешийках добре спостерігається світло сіра фаза оксиду бору. Утворення перешийків між частинками і, як наслідок, їх конгломерація, якраз і спричинені появою рідко фазного  $B_2O_3$ . Після окислення порошки піддавались промиванню в етиловому спирті. Оскільки при роботі з порошками, як правило, не обходиться без незворотніх втрат, то контроль маси в процесі окислення був ускладнений. Тому контроль проводився тільки по результуючій структурі поверхні порошків, а також по фазовому складу. Дослідження показали, що бажана структура евтектичних порошків  $B_4C-TiB_2$ , яка представляє собою оголені на поверхні частинок волокна  $TiB_2$ , отримується після окислення при температурі 550 °C з витримкою 120 хв. (**рис. 5.19 в, г**). Порошки окислені при температурі 500 °C, а також 550 °C при витримці 30, 60 хв. показали низький ступінь окислення – порошки при цьому мали структуру (**рис. 5.19 б**), яка мало відрізнялась від структури необробленого порошку (**рис. 5.18 б**).

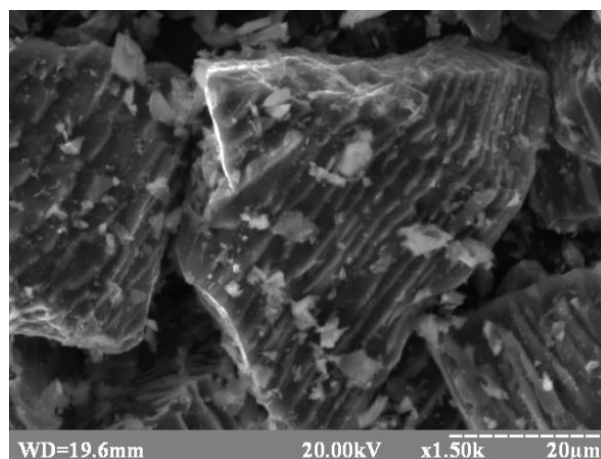
Порошки ж окислені при температурі 600 °C показали високий ступінь окислення обох фаз, що в результаті привело до видалення  $B_4C$ , але при цьому відбулося і помітне огрубіння структури  $TiB_2$ , яке залишилося навіть після промивання в етиловому спирті (**рис. 5.19 д**). Така поведінка може бути спричинена тим, що при температурі близько 600 °C починає утворюватися оксид титану ( $TiO_2$ ) (5.2), який не розчиняється у етиловому спирті і, таким чином, спричиняє огрубіння структури.



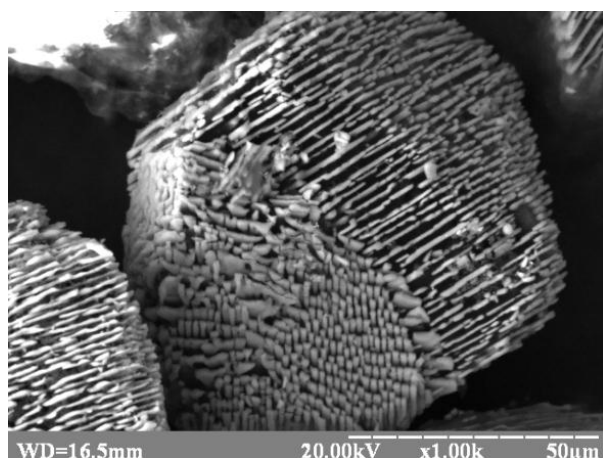




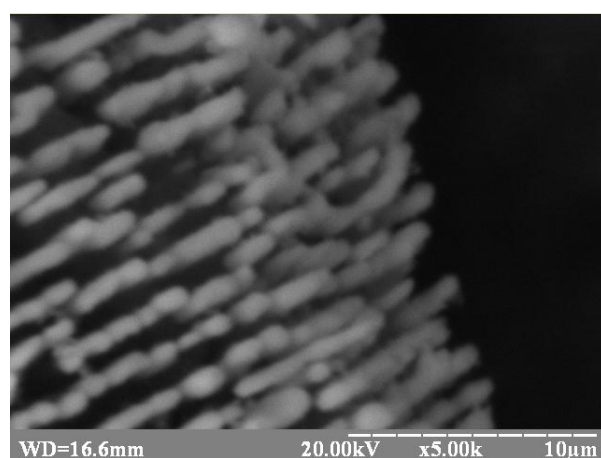
а



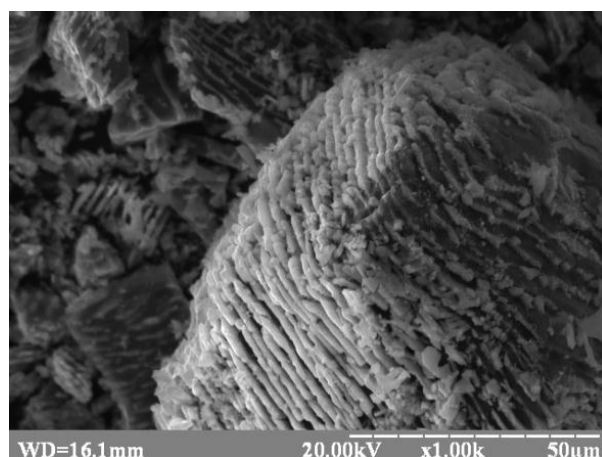
б



в



г



д

Рисунок 5.19 – Мікроструктура евтектичних порошків  $B_4C-TiB_2$ : а – після окислення при 550 °С; б – після окислення при 500 °С і промивання в етиловому спирті; в, г – після окислення при 550 °С і промивання в етиловому спирті; д – після окислення при 600 °С і промивання в етиловому спирті

Дослідження фазового складу підтвердили, що після окислення при 550 °C у матеріалі поряд з піками карбіду бору і дибориду титану спостерігаються і піки оксиду бору ( $B_2O_3$ ), які зникають після промивання в етиловому спирті (рис. 5.20 б, в). Також спостерігається утворення оксиду титану ( $TiO_2$ ) після окислення при 600 °C (рис. 5.21).

Таким чином, досліджено закономірності формування модифікованої структури на поверхні частинок евтектичних порошків систем  $LaB_6-TiB_2$  та  $B_4C-TiB_2$ . Показано, що формування структури поверхні у вигляді оголених волокон чи пластин досягається для евтектичного порошку  $LaB_6-TiB_2$  травленням концентрованою азотною кислотою  $HNO_3$ , для евтектичного порошку  $B_4C-TiB_2$  – окисленням при температурі 550 °C з витримкою 120 хв. і подальшим промиванням в етиловому спирті.

### **5.3.3 Одержання композитів на основі модифікованих евтектичних порошків методом іскро-плазмового спікання**

Оптимізація складу керамічних композиційних матеріалів на основі евтектичних порошків системи  $B_4C-TiB_2$  проводилась застосуванням при виготовленні композитів керамічної та металевої матриці. В якості керамічної матриці було запропоновано використовувати карбід бору, оскільки він входить до складу евтектичного порошку і, таким чином, не вносить додаткових компонентів у матеріал. З іншого боку карбід бору має підвищену твердість (до 49 ГПа), а тому підвищує абразивну здатність композита.

Основна перевага композитів з керамічною матрицею з карбіду бору – це висока термічна стабільність структури і, як наслідок, механічних властивостей таких матеріалів аж до температури 2000 °C. Як показують літературні дані [180, 182, 183], навіть при температурі 1600 °C матеріали на основі карбіду бору демонструють крихкий характер механічної поведінки, що чітко проявляється по мікроструктурах зламів та діаграмах навантаження.

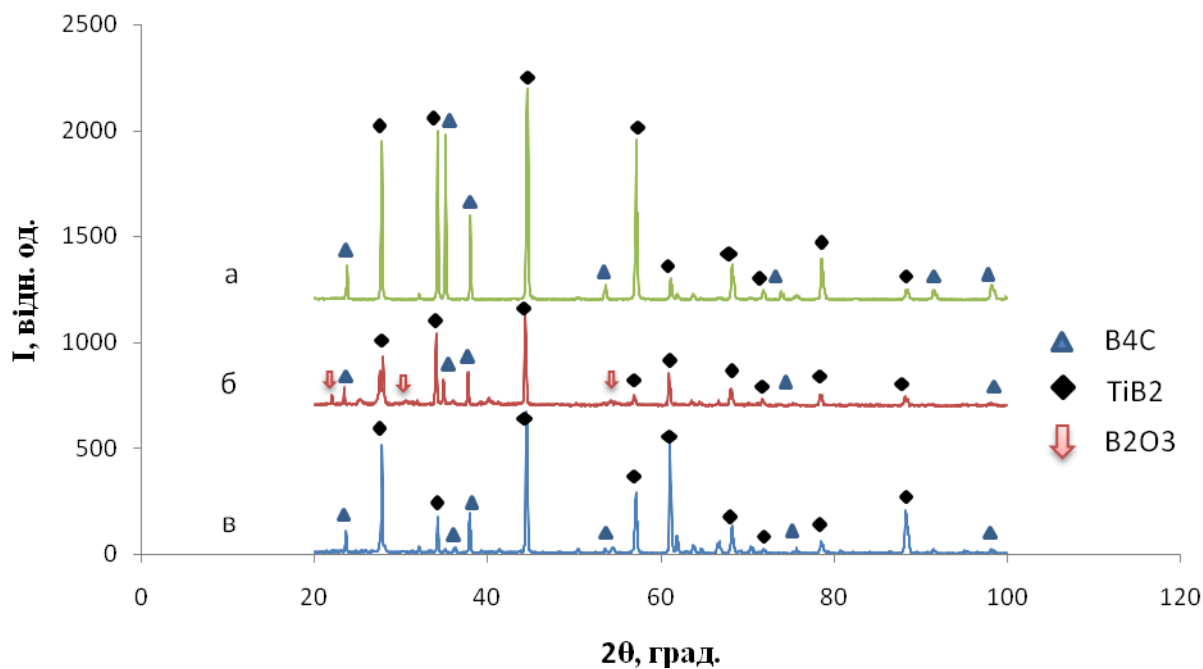


Рисунок 5.20 – Рентгенівські дифрактограми евтектичного порошку B<sub>4</sub>C–TiB<sub>2</sub>: а - синтезований евтектичний порошок до окислення; б - після окислення при 550 °C; в – після окислення та відмивання в етиловому спирті

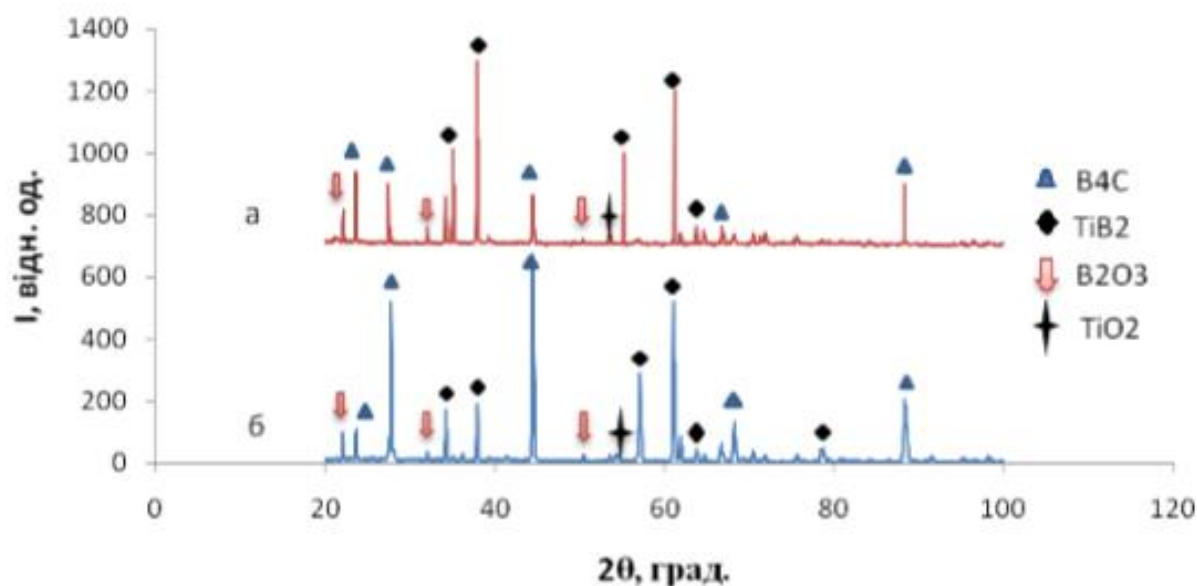


Рисунок 5.21 – Рентгенівські дифрактограми евтектичного порошку B<sub>4</sub>C–TiB<sub>2</sub>: а - після окислення при 600 °C; б - після окислення і відмивання в етиловому спирті



Таким чином, у даному дослідженні в якості вихідних матеріалів бралися порошки карбіду бору виробництва Донецького заводу хімічних реактивів (Україна) з розміром частинок близько 1 мкм та чистотою 98-99% та порошки евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$  з розміром частинок 50-100 мкм, одержані механічним подрібненням кристалів спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$ . Для досліджень були взяті два типи евтектичного порошку: 1) одержані механічним подрібненням кристалів спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$  – Тип А (рис. 5.22(а)); 2) евтектичний порошок з оголеними диборидними включеннями – Тип Б (рис. 5.22(б)).

Суміші з вмістом 20, 40, 70 та 80 мас % of порошку  $B_4C-TiB_2$  (Типів А і Б) готувалися перемішуванням у магнітній мішалці у середовищі етанолу.

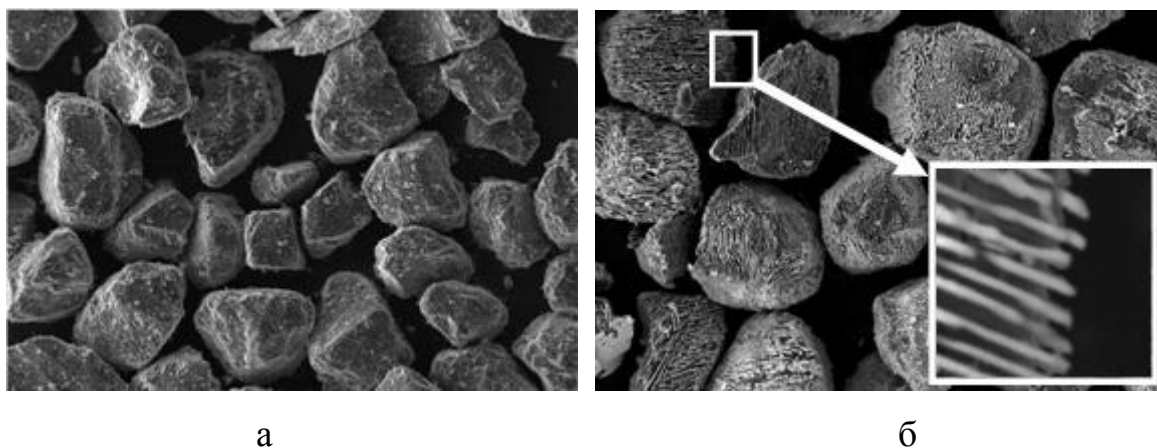


Рисунок 5.22 – Макроструктура евтектичного порошку  $B_4C-TiB_2$  типу А (а) і типу Б (б)

Іскро-плазмове спікання проводилось на установці SPS-1050, SPS Syntex Inc. (Японія) в середовищі аргону і азоту з використанням графітової прес-форми з внутрішнім діаметром 20 мм. Температура спікання була 1850 °С, час ізотермічної витримки – 3 хв. Максимальний тиск складав 60 МПа.

### 5.3.3.1 Аналіз мікроструктури та фазового складу

Мікроструктура спечених зразків  $(\text{B}_4\text{C-TiB}_2)\text{-B}_4\text{C}$  з 20, 40, 70 і 80 мас.% евтектичних порошків показана на [рис. 5.23, 5.24](#). Ніякої помітної різниці між композитами одержаними з евтектичними порошками типів А і Б – не спостерігається. Мікроструктури спечених композитів представляють собою матрицю  $\text{B}_4\text{C}$  темно-сірого кольору та включення випадково орієнтованих евтектичних зерен  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ .

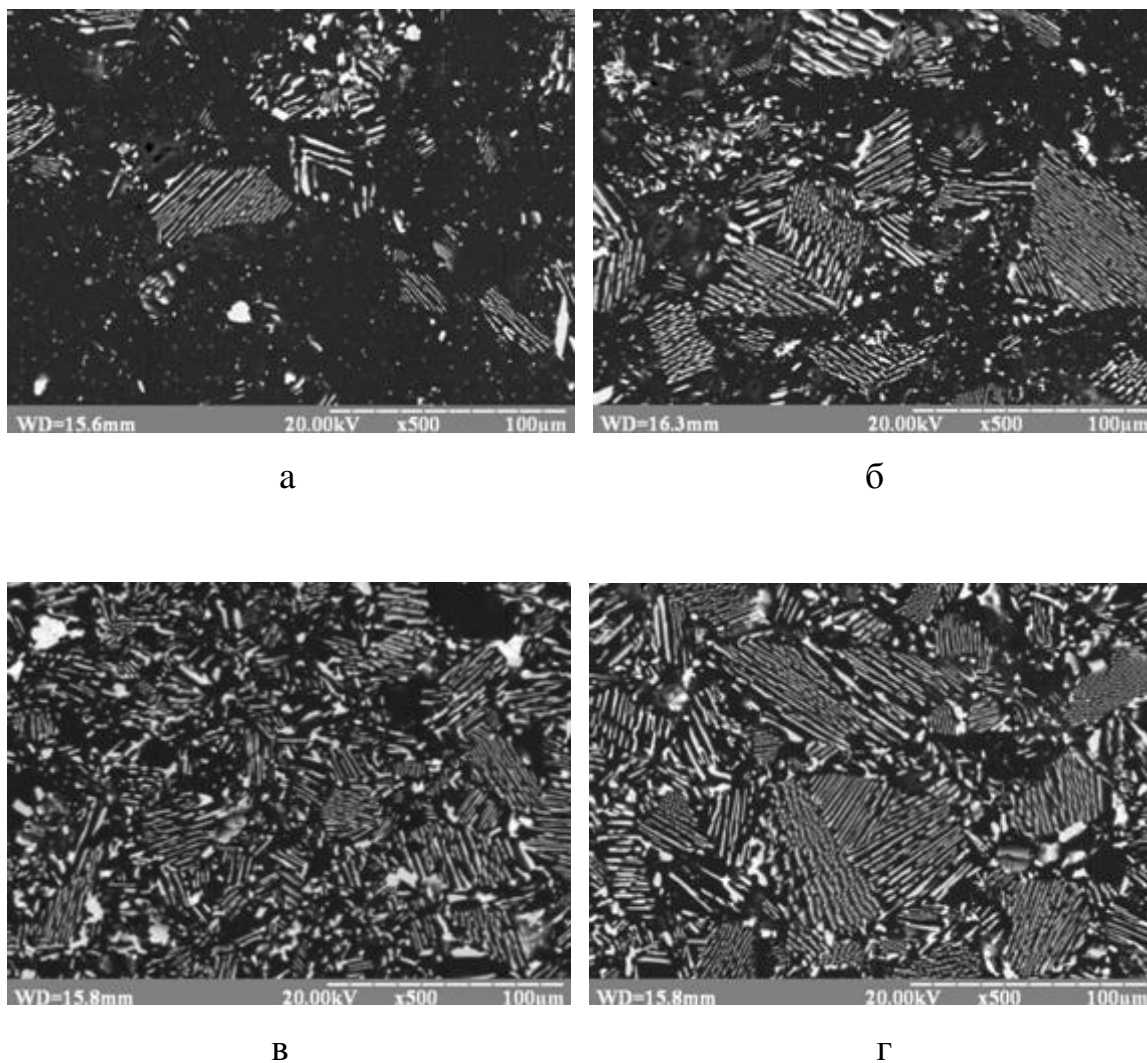


Рисунок 5.23 – Мікроструктура спечених композитів  $(\text{B}_4\text{C-TiB}_2)\text{-B}_4\text{C}$  з 20 (а), 40 (б), 60 (в) та 80 (г) масових % евтектичного порошку  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  типу Б

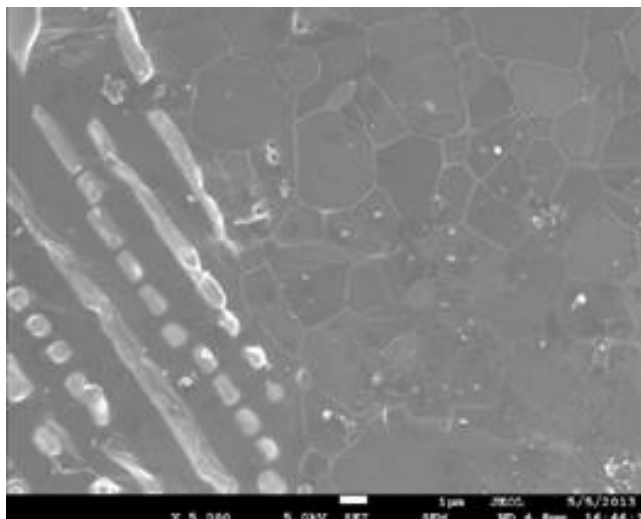


Рисунок 5.24 – Мікроструктура типової границі розділу матриця – евтектичне зерно  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  у спечених композитах  $(\text{B}_4\text{C-TiB}_2)\text{-B}_4\text{C}$

Кожне евтектичне зерно складається з матриці  $B_4C$ , армованої світлими включеннями  $TiB_2$ . Середній діаметр включень дибориду титану та відстань між ними 0,5-1 і 1-1,5 мкм, відповідно, що відповідало початковим параметрам до спікання. Середній розмір евтектичних зерен 50 мкм, що відповідає їх початковим розмірам. Деяка кількість часток  $TiB_2$  з розміром 0,5-1 мкм, розподілені в матриці (рис. 5.23), особливо у зразках з 40%  $B_4C$ - $TiB_2$  (рис. 5.23 (б)). Ці частинки могли з'явитися через руйнування евтектичних частинок в процесі змішування.

Мікроструктури типових границь розділу матриця–евтектичні включення показані на [рисунку 5.24](#). Розмір зерен карбідборної матриці складав близько 1 – 5 мкм, що вказує на незначний ріст зерен при спіканні в порівнянні з початковим розміром частинок порошку  $B_4C$ . Залишкова пористість до 5% спостерігається поблизу деяких евтектичних частинок і у об'ємі матриці.

Величина вимірюної по методу гідростатичного зважування відносної щільності зразків спечених у аргоні склала 94-96 %, а зразків спечених у азоті - 97-98 %. Така поведінка може бути пояснена активаційним впливом азоту на границях зерен і границях розділу матриця - евтектичне включення. Активаційний вплив азоту на формування структури і фазового складу при електророзрядному спіканні матеріалів на основі карбіду бору добре описаний у роботах [187,188].

Мікроструктурний аналіз ([рис. 5.23-5.24](#)) показує, що збільшення кількості евтектичного порошку приводить до частішого зіткнення евтектичних зерен між собою без прошарку матричної фази карбіду бору між ними і, як наслідок, наявності підвищеної дефектності і пористості у таких місцях, що в результаті призводить до зниження відносної щільності одержаних композитів.

Дифрактограми композитів ( $B_4C$ - $TiB_2$ )- $B_4C$  спечених в середовищі аргону і азоту приведені на [рисунку 5.25](#). Рентгенофазовим аналізом показано, що зразки спечені в аргоні вміщують в собі тільки фази  $B_4C$  і  $TiB_2$ . Проте на дифрактограмах зразків спечених у азоті поряд з карбідом бору і диборидом титану спостерігаються також піки BN, що вказує на існування реакційної

взаємодії між азотом і карбідом бору під час спікання, підтверджується також у роботах [187, 188].

Така ж поведінка спостерігається при проведенні енергодисперсійного аналізу (рис. 5.26). Спектри одержані на композиті спеченому в середовищі аргону демонструють тільки піки бору вуглецю та титану (рис. 5.26(a)). Проте на спектрі композиту спеченого в середовищі азоту є також пік азоту (рис. 5.26(б)). Площинний енергодисперсійний аналіз (EDX mapping) показує, що азот присутній як у матричній фазі карбіду бору, так і у евтектичних зернах  $B_4C$ - $TiB_2$  (рис. 5.26(в)).

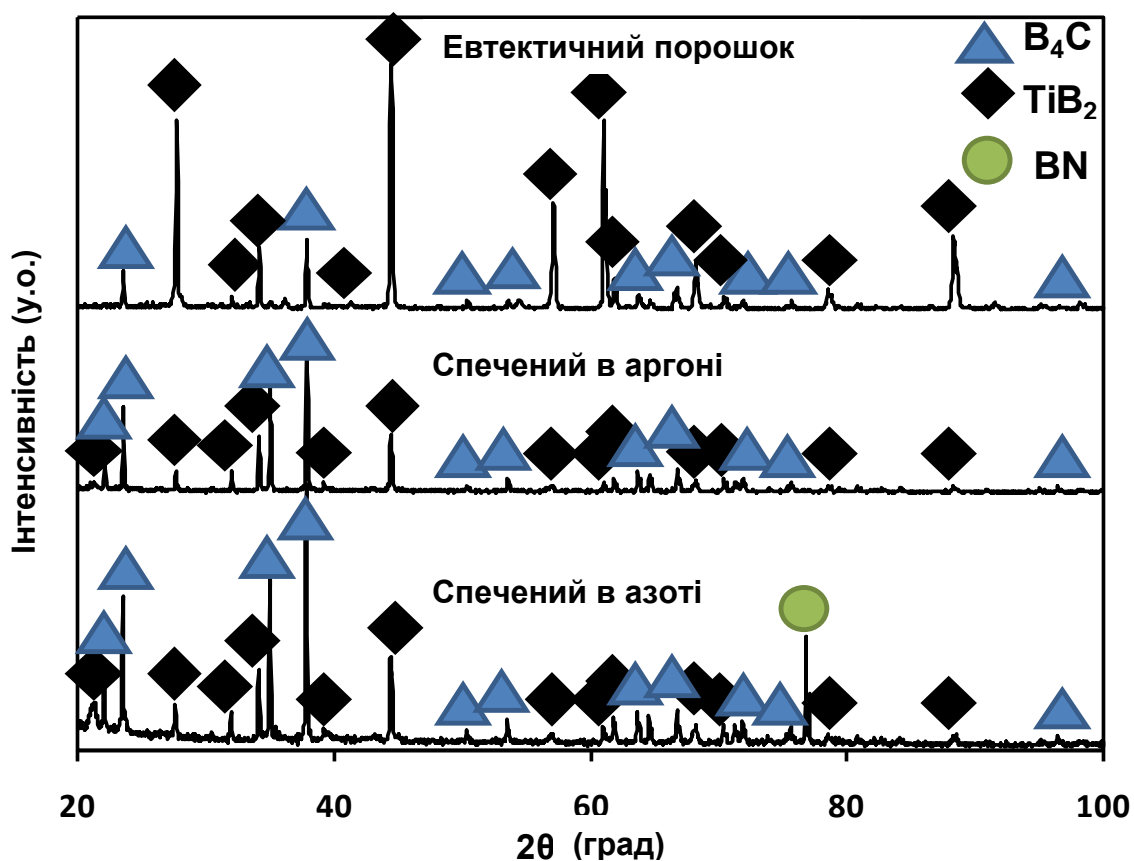


Рисунок 5.25 – Дифрактограми евтектичного порошку  $B_4C$ - $TiB_2$  та композиту  $(B_4C$ - $TiB_2)$ - $B_4C$  спеченого в середовищі аргону і азоту

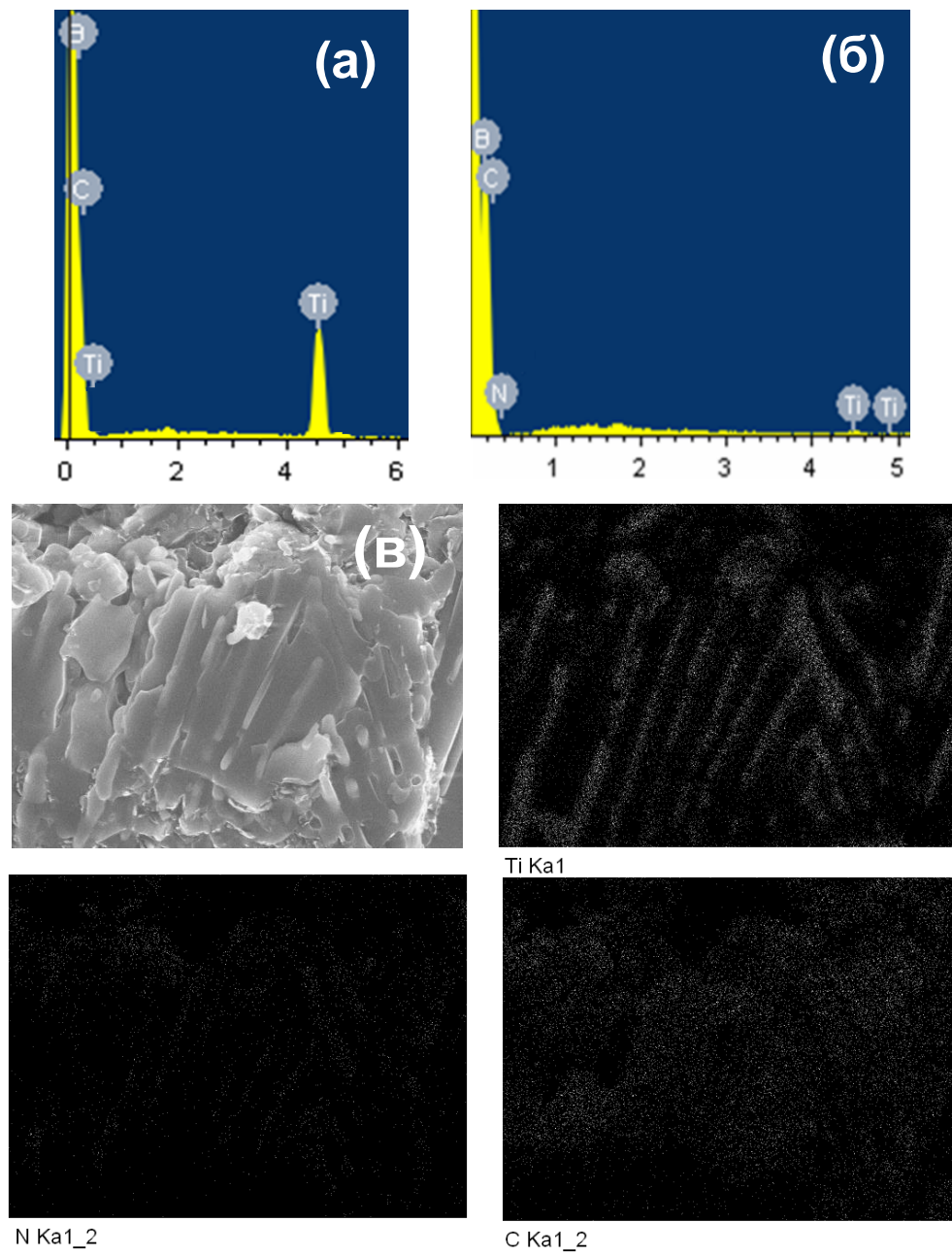


Рисунок 5.26 – Енергодисперсійні спектри (а, б) та площинний аналіз (в) композиту  $(B_4C-TiB_2)-B_4C$  спеченого в середовищі аргону (а) та азоту (б, в)



### 5.3.3.2 Мікромеханічні властивості

Твердість за Вікерсом і тріщиностійкість композиційного матеріалу ( $\text{B}_4\text{C}$ - $\text{TiB}_2$ )– $\text{B}_4\text{C}$  одержаного електророзрядним спіканням, наведені в таблиці 5.3. Виміряні значення твердості за Вікерсом для матричної фази  $\text{B}_4\text{C}$  лежать в діапазоні від 33,96-37,66 ГПа (спечені в середовищі Ar) і 38,32-39,95 ГПа (спечені в середовищі  $\text{N}_2$ ) та в діапазоні 30,82-32,83 ГПа (спечені в середовищі Ar) і 34,26-35,27 ГПа (спечені в середовищі  $\text{N}_2$ ) для евтектичних зерен  $\text{B}_4\text{C}$ - $\text{TiB}_2$ . Найвищі значення твердості матриці (39,95 ГПа) було продемонстровано на зразку з 20 %  $\text{B}_4\text{C}$ – $\text{TiB}_2$  (тип Б) через мінімальний ефект включень  $\text{TiB}_2$ . Мінімальна середня твердість матриці  $\text{B}_4\text{C}$  (36,51 ГПа) була досягнута у зразку (тип А) через низьке значення відносної щільності. Такі дані є близькими до отриманих у роботах [29, 180] для спрямовано закристалізованого та спеченого евтектичного сплаву  $\text{B}_4\text{C}$ - $\text{TiB}_2$ .

Таблиця 5.3 – Механічні властивості композитів ( $\text{B}_4\text{C}$ - $\text{TiB}_2$ ) –  $\text{B}_4\text{C}$

$\text{B}_4\text{C}$ - $\text{TiB}_2$ (мас. %)		20				40				70				80			
Середовище		Ar		$\text{N}_2$		Ar		$\text{N}_2$		Ar		$\text{N}_2$		Ar		$\text{N}_2$	
Тип порошку		А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б
Щільність (%)		96	96	97	97	95	96	97	97	95	96	97	98	94	95	97	97
HV GPa	$\text{B}_4\text{C}$	36,51 ±0,53	37,66 ±0,81	39,21 ±0,54	39,35 ±0,59	36,76 ±0,51	37,14 ±0,82	39,70 ±0,74	39,95 ±0,55	35,69 ±0,85	36,06 ±0,87	39,35 ±0,92	39,74 ±0,85	33,96 ±0,96	35,63 ±0,82	38,32 ±0,94	38,45 ±0,67
	$\text{B}_4\text{C}$ - $\text{TiB}_2$	32,52 ±0,65	32,83 ±0,71	34,55 ±0,73	35,10 ±0,59	31,78 ±0,75	32,23 ±0,77	35,26 ±0,82	35,09 ±0,67	30,82 ±0,64	31,87 ±0,67	34,96 ±0,86	35,27 ±0,76	32,35 ±0,56	32,48 ±0,65	34,26 ±0,87	35,25 ±0,74
$K_{IC}$ MPa $\text{m}^{1/2}$	$\text{B}_4\text{C}$	3,40± 0,35	3,42± 0,40	3,62± 0,47	3,68± 0,55	3,44± 0,33	3,51± 0,41	3,72± 0,58	3,78± 0,51	3,51± 0,63	3,64± 0,53	3,83± 0,69	4,08± 0,61	3,27± 0,55	3,51± 0,64	3,87± 0,57	3,84± 0,65
	$\text{B}_4\text{C}$ - $\text{TiB}_2$	6,17± 0,42	6,14± 0,42	6,76± 0,43	7,24± 0,37	6,14± 0,42	6,47± 0,53	7,07± 0,34	7,76± 0,53	6,04± 0,61	6,41± 0,65	7,71± 0,56	7,83± 0,49	6,05± 0,72	6,15± 0,48	6,57± 0,54	6,76± 0,84

Підвищені значення твердості зразків ( $\text{B}_4\text{C}$ - $\text{TiB}_2$ )– $\text{B}_4\text{C}$  спечених в середовищі азоту можна пояснити наявністю нітриду бору як в карбідборній



матриці, так і у евтектичних зернах, а також підвищеною відносною щільністю на противагу зразкам спеченим в середовищі аргону (табл. 5.3).

Значення тріщиностійкості оцінені по методу мікроіндентування за Віккерсом для матричної фази  $B_4C$  лежать в діапазоні від 3,27 до 3,64 МПа·м<sup>1/2</sup> (спечені в середовищі Ar) і від 3,62 до 4,08 МПа·м<sup>1/2</sup> (спечені в середовищі N<sub>2</sub>) та в діапазоні 6,14-6,47 МПа·м<sup>1/2</sup> (спечені в середовищі Ar) і 6,57-7,83 МПа·м<sup>1/2</sup> (спечені в середовищі N<sub>2</sub>) для евтектичних зерен  $B_4C$ -TiB<sub>2</sub>. Ці дані є також близькими до отриманих для спрямовано закристалізованого та спеченого евтектичного сплаву  $B_4C$ -TiB<sub>2</sub> у роботах [29, 180].

Підвищені значення тріщиностійкості для композитів  $(B_4C$ -TiB<sub>2</sub>)- $B_4C$  спечених в середовищі азоту можна пояснити більшою міцністю на границях зерен і границях розділу фаз завдяки реакційній взаємодії між матеріалами на основі карбіду бору та азотом під час спікання, а також завдяки підвищеній відносній щільності в порівнянні зі зразками спеченими в середовищі аргону (табл. 5.3).

### 5.3.3.3 Міцність на згин при кімнатній температурі

Випробування міцності на трьохточковий згин проводилися для усіх одержаних зразків при кімнатній температурі і при 1600 °С (рис. 5.27). Дослідженнями показано, що міцність при кімнатній температурі композиту  $(B_4C$ -TiB<sub>2</sub>)- $B_4C$  спеченого в середовищі азоту з використанням порошку типу Б (з оголеними армуючими включеннями дибориду титану) досягає 395,6 МПа, що перевищує значення (387,2 МПа) одержані у роботі [161], більш ніж у 2 рази перевищує міцність спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $B_4C$ -TiB<sub>2</sub> (190 МПа) [180] і на 70 % перевищує значення (230 МПа) спеченого полікристалічного композиту на основі евтектичного порошку  $B_4C$ -TiB<sub>2</sub> без застосування зв'язки [29].

Використання порошку типу Б (частинки з оголеними включеннями TiB<sub>2</sub>) дозволяє підвищити міцність на згин композитів  $(B_4C$ -TiB<sub>2</sub>)- $B_4C$  до 18%.

Унікальна морфологія поверхні частинок дозволяє підвищити зчеплення евтектичних порошків  $V_4C-TiB_2$  з матрицею  $V_4C$ . Причому для більшості композицій композицій збільшення вмісту евтектичних зерен  $V_4C-TiB_2$  до 70 % призводить до збільшення міцності (рис. 5.27). Цей результат можна пояснити підвищеною міцністю зерен  $V_4C-TiB_2$ , поліпшенням міжфазних границь у матеріалі, а також підвищенням відносної щільності одержаних зразків (табл. 5.3). Деяке зменшення міцності композитів з 80 мас. % евтектичних зерен  $V_4C-TiB_2$  (рис. 5.27) можна пояснити наявністю областей з безпосереднім контактом евтектичних частинок між собою без прошарку матричної фази  $V_4C$ . Як наслідок, наявність у цих областях підвищеної дефектності і пористості, які сприяють зниженню відносної щільності і міцності композиту в цілому (табл. 5.3, рис. 5.27).

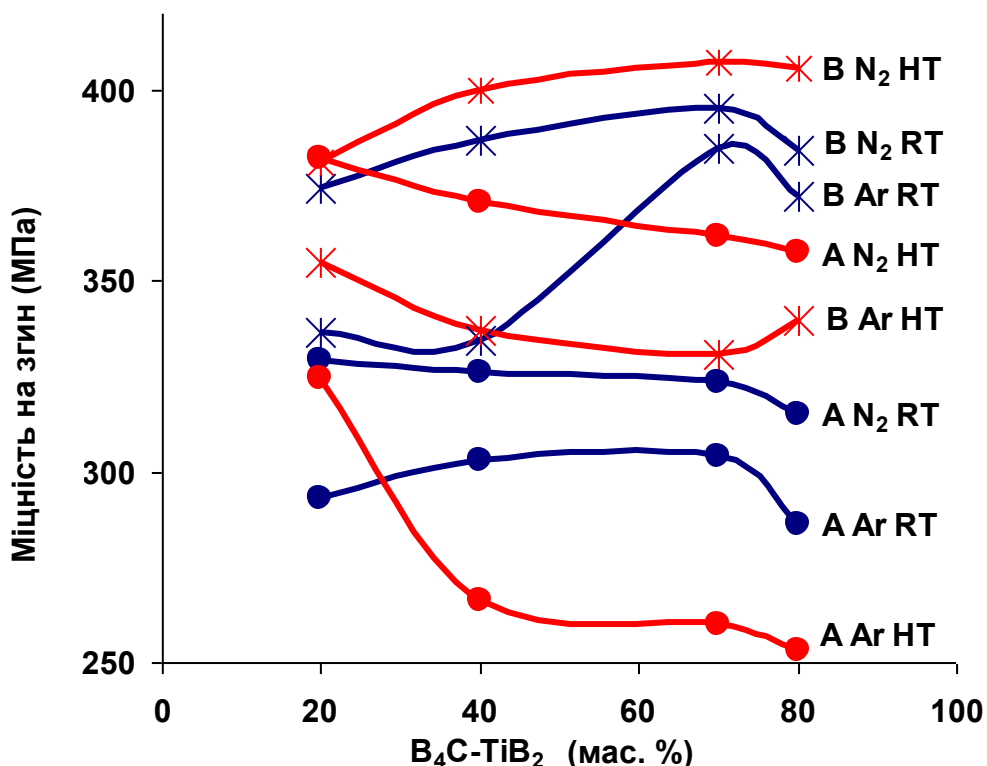


Рисунок 5.27 – Залежність міцності на згин при кімнатній температурі (RT) і 1600 °C (HT) спечених композитів  $(V_4C-TiB_2)-V_4C$  від вмісту евтектичного порошку  $V_4C-TiB_2$  та середовища при спіканні

Використання порошку типу Б (частинки з оголеними включеннями  $\text{TiB}_2$ ) дозволяє підвищити міцність на згин композитів  $(\text{B}_4\text{C-TiB}_2)\text{-B}_4\text{C}$  до 18%. Унікальна морфологія поверхні частинок дозволяє підвищити зчеплення евтектичних порошків  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  з матрицею  $\text{B}_4\text{C}$ . Причому для більшості композицій збільшення вмісту евтектичних зерен  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  до 70 % призводить до збільшення міцності (рис. 5.27). Цей результат можна пояснити підвищеною міцністю зерен  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ , поліпшенням міжфазних границь у матеріалі, а також підвищенням відносної щільності одержаних зразків (табл. 5.3). Деяке зменшення міцності композитів з 80 мас. % евтектичних зерен  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  (рис. 5.27) можна пояснити наявністю областей з безпосереднім контактом евтектичних частинок між собою без прошарку матричної фази  $\text{B}_4\text{C}$ . Як наслідок, наявність у цих областях підвищеної дефектності і пористості, які сприяють зниженню відносної щільності і міцності композиту в цілому (табл. 5.3, рис. 5.27).

Показано, що міцність композитів  $(\text{B}_4\text{C-TiB}_2) - \text{B}_4\text{C}$ , спечених в атмосфері азоту до 16% вище міцності зразків, спечених в атмосфері аргону. Цей результат можна пояснити утворенням нітридних фаз, що створюють ефект жорсткості [187, 188].

#### 5.3.3.4 Високотемпературна міцність на згин

Дослідженнями показано, що міцність на трьохточковий згин при температурі випробування 1600 °С композиту  $(\text{B}_4\text{C-TiB}_2)\text{-B}_4\text{C}$  спеченого в середовищі азоту з використанням евтектичного порошку  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  типу Б (частинки з оголеними включеннями  $\text{TiB}_2$ ) досягає 407,2 МПа, що більш ніж в 2 рази перевищує міцність (190 МПа) спеченого полікристалічного композиту на основі евтектичного порошку  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  без застосування зв'язки [29] та на 75 % перевищує міцність спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  (230 МПа) [180] випробуваних в аналогічних умовах.

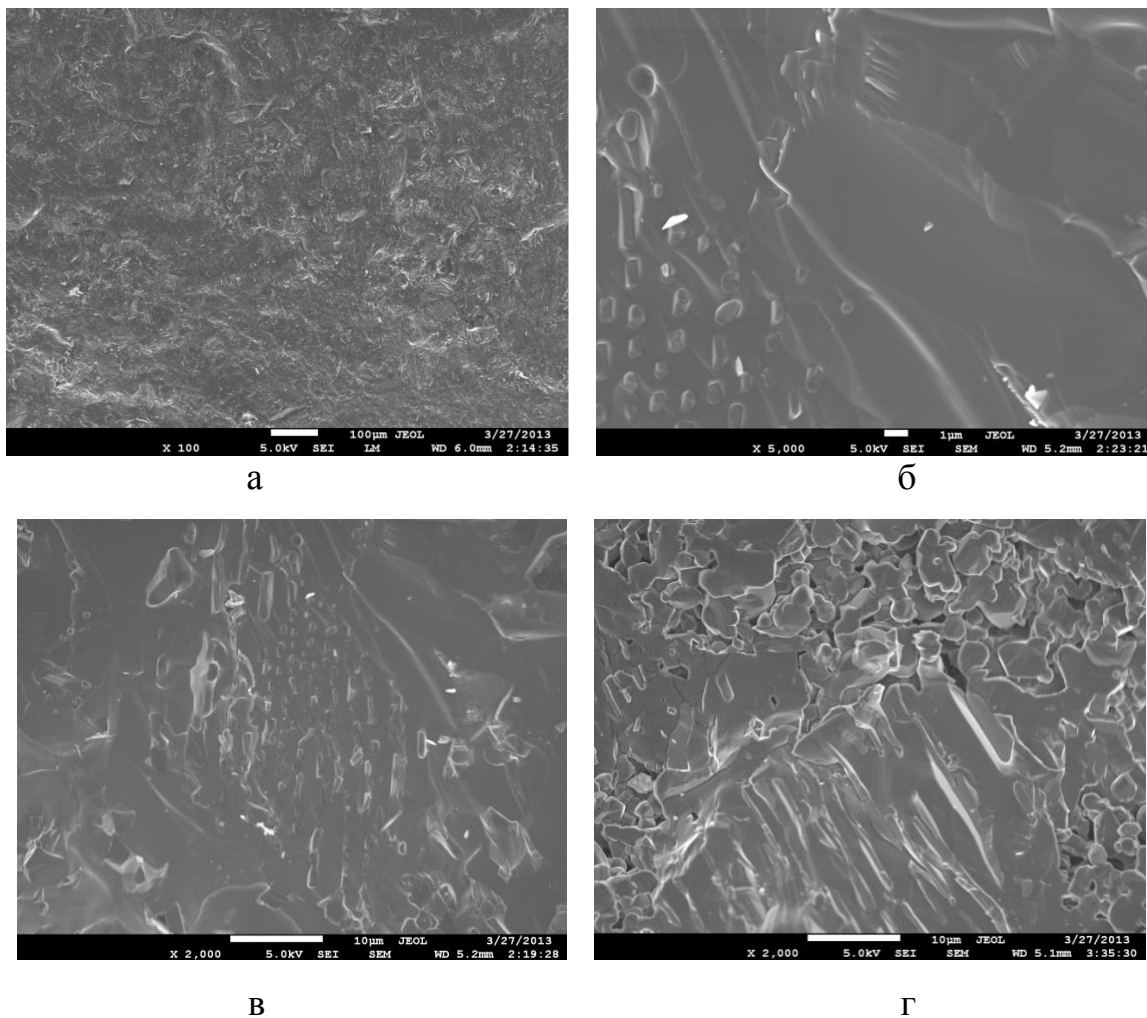
Для зразків  $(\text{B}_4\text{C-TiB}_2)\text{-B}_4\text{C}$  спечених в середовищі азоту з використанням евтектичного порошку  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  типу Б, як і для випробувань при кімнатній температурі, при  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  збільшення вмісту евтектичних зерен  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  до 70 % призводить до збільшення міцності на згин (рис. 5.27). Цей результат можна пояснити підвищеною міцністю евтектичних зерен  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ , поліпшенням міжфазних границь спечених зразків, а також підвищенням відносної щільності одержаних зразків (табл. 5.3). Зменшення міцності композитів з 80 мас. % евтектичних зерен  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  (рис. 5.27) також можна пояснити наявністю областей з безпосереднім контактом евтектичних частинок між собою без прошарку матричної фази  $\text{B}_4\text{C}$ , що сприяють утворенню у цих областях підвищеної дефектності і пористості і, як наслідок, зниженню відносної щільності і міцності композиту в цілому (табл. 5.3, рис. 5.27).

Використання порошку типу Б (частинки з оголеними включеннями  $\text{TiB}_2$ ) також дозволяє підвищити високотемпературну міцність на згин композитів  $(\text{B}_4\text{C-TiB}_2)\text{-B}_4\text{C}$  до 12 % за рахунок підвищення зчеплення між евтектичними зернами і матрицею. Для інших зразків  $(\text{B}_4\text{C-TiB}_2)\text{-B}_4\text{C}$  залежність міцності на згин від вмісту евтектичного порошку  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  має більш складний характер (рис. 5.27) і потребує додаткових досліджень.

Зразки, спечені в атмосфері азоту аналогічно, як і при кімнатній температурі, мають міцність на згин до 30 % вищу, ніж спечені в атмосфері аргону. Цей результат також може бути пояснено ефектом жорсткості нітридних фаз, що утворюються на границях зерен [187, 188]. В додаток до цього оскільки відомо, що нітрид бору є стабільним до температури  $2700\text{ }^\circ\text{C}$  [137, 189], то можна припустити, що він значно підвищує термічну стабільність границь зерен і границь розділу матриця – евтектичні включення і, як результат, покращує високотемпературні механічні властивості одержаних композиційних матеріалів системи  $(\text{B}_4\text{C-TiB}_2)\text{-B}_4\text{C}$ .

#### 5.3.3.5 Фрактографічні дослідження

Морфологію поверхонь зламів спечених композитів  $(\text{B}_4\text{C-TiB}_2)\text{-B}_4\text{C}$  випробуваних при кімнатній температурі показано на рис. 5.17. Макроструктура поверхні зламу є достатньо шорсткою. Дослідження зламів зразків показує, що при кімнатній температурі переважає крихкий транскристалітний злам як для матричної фази, так і для евтектичних зерен  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  (рис. 5.28 (а), (б) і (в)).



а – макрорівень;

б – поверхня між матрицею і евтектичним зерном;

в – евтектичне зерно;

г – область з міжкристалітним зломом

Рисунок 5.28 – Поверхня руйнування спечених зразків 40 % мас  $(\text{B}_4\text{C-TiB}_2)\text{-60\% B}_4\text{C}$ , випробуваних при кімнатній температурі

Цю особливість також видно на діаграмі навантаження (рис. 5.29). В деяких місцях видно сліди міжкристалітного зламу, особливо в зразках, спечених в середовищі аргону (рис. 5.28 (г)), що вказує на можливість подальшої оптимізації параметрів електророзрядного спікання для поліпшення механічних властивостей композиційних матеріалів.

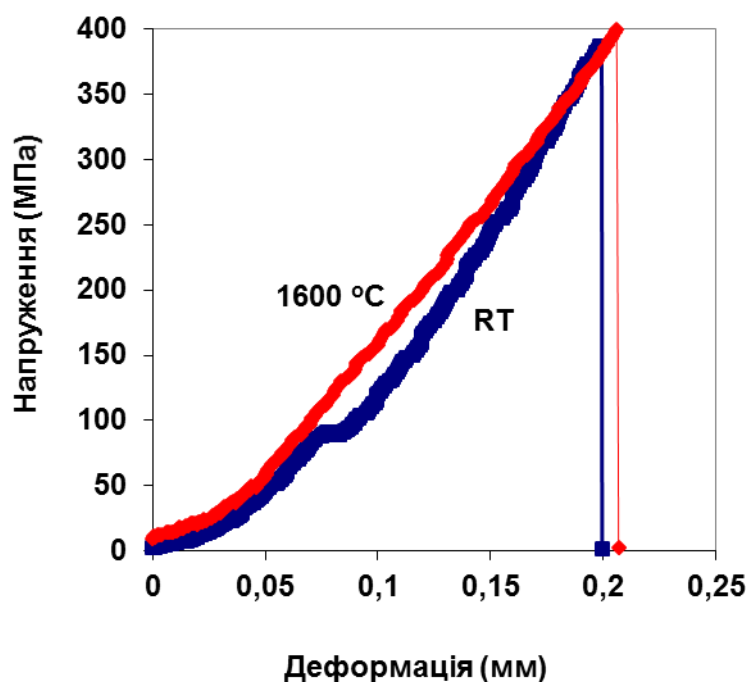


Рисунок 5.29 – Криві навантаження для композиту 70 % мас  $(B_4C-TiB_2)$ –30%  $B_4C$  спеченого в середовищі азоту

Ніяких взаємодій між матрицею і евтектичними зернами не спостерігається (рис. 5.28 (б)). Цей факт вказує на хороше зчеплення евтектичних зерен з матрицею і свідчить про збільшення міцності на згин зі збільшенням вмісту евтектичних зерен у матеріалі (рис. 5.27).

Морфологія поверхні зламів спечених композитів  $(B_4C-TiB_2)-B_4C$  випробуваних зразків при 1600 °C показана на рис. 5.30. Макроструктура поверхні зламу, подібно до випробувань при кімнатній температурі, також є достатньо шорсткою.

Дослідження поверхні руйнування зразків показує, що при високих температурах руйнування проходить по крихкому транскристалітному

механізму як для матричної фази, так і для евтектичних зерен  $\text{V}_4\text{C-TiB}_2$ , аналогічно як при кімнатній температурі (рис. 5.28). Цю особливість можна побачити з навантаження-зміщення кривих (рис. 5.29). Переважання транскристалітного зламу, особливо при 1600 °C, свідчить про досить високу міцність зерна і фазових границь.

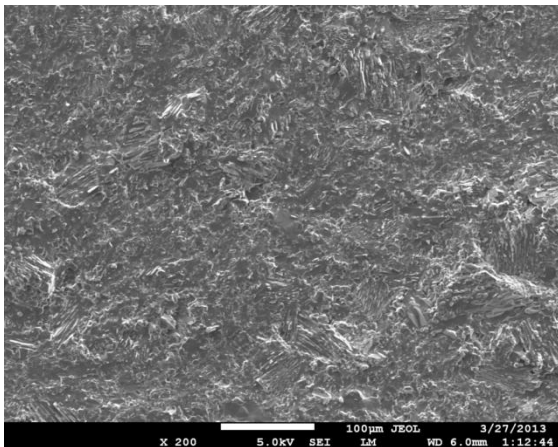
У одержаних зразках  $(\text{V}_4\text{C-TiB}_2)\text{-V}_4\text{C}$ , спечених в атмосфері аргону є деякі області з переважанням міжкристалітного зламу, особливо це помітно після високотемпературних випробувань (рис. 5.31). Як результат зниження значень твердості, тріщиностійкості і міцності на згин в порівнянні зі зразками спеченими в середовищі азоту (табл. 5.3, рис. 5.27). Цей факт вказує на можливість подальшої оптимізації параметрів спікання для поліпшення високотемпературної міцності композиційних матеріалів системи  $(\text{V}_4\text{C-TiB}_2)\text{-V}_4\text{C}$ .

Спостерігається деяка відмінність в механізмах руйнування композитів  $(\text{V}_4\text{C-TiB}_2)\text{-V}_4\text{C}$  випробуваних при кімнатній температурі і 1600 °C (рис. 5.28-5.32). При кімнатній температурі волокна  $\text{TiB}_2$  відривалися без помітної пластичної деформації (рис. 5.28 (б) і (в)). При високій температурі волокна  $\text{TiB}_2$  витягуються з матриці  $\text{V}_4\text{C}$ , вказуючи, що до руйнування відбулася деяка пластична деформація (рис. 5.30 (б) і (в)).

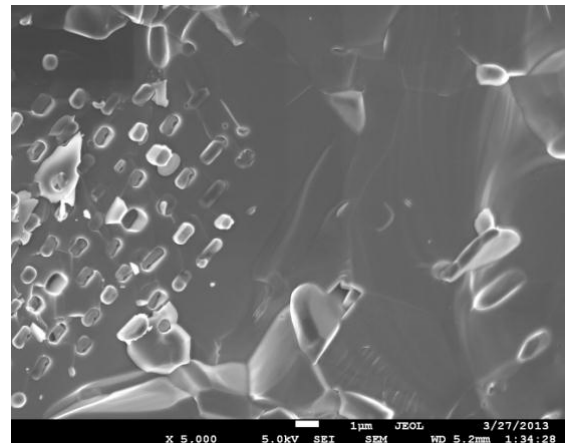
Дані спостереження показують, що композити при 1600 °C більш пластичні, ніж при кімнатній температурі. Як результат, виміряна міцність на згин при 1600 °C вище (407,2 МПа), ніж при 20 °C (395,6 МПа).

Крихкий характер руйнування композитів також підтверджується діаграмами навантаження, які мають прямолінійну типову для керамічних матеріалів форму як при кімнатній температурі, так і при 1600 °C (рис. 5.29, 5.32). Кут нахилу є також близьким як для низькотемпературних, так і для високотемпературних випробувань зразків  $(\text{V}_4\text{C-TiB}_2)\text{-V}_4\text{C}$  спечених у аргоні і у азоті. Це може свідчити про достатню стабільність модуля пружності таких матеріалів в широкому температурному інтервалі аж до 1600 °C.

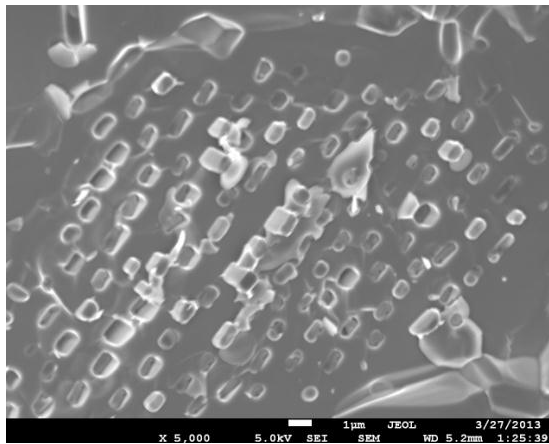




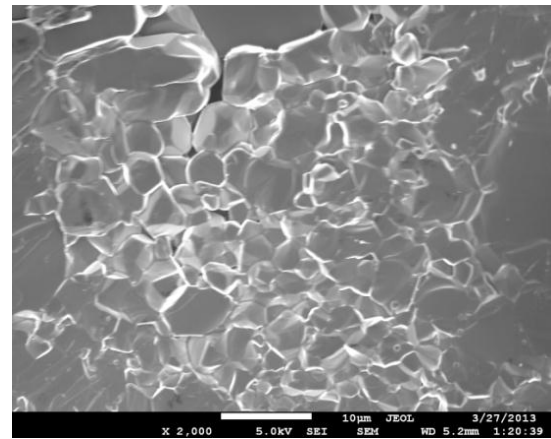
а



б



в



г

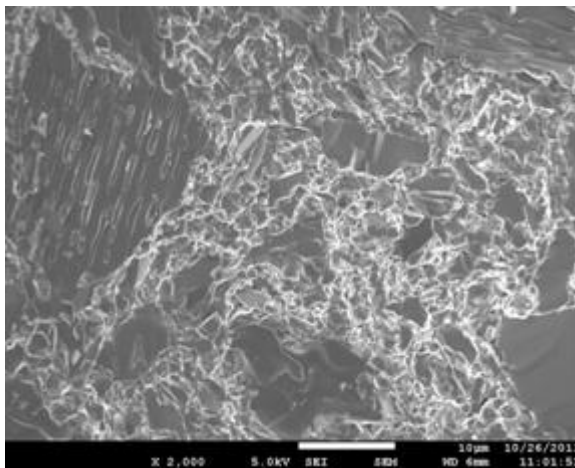
а – макрорівень;

б – поверхня між матрицею і евтектичним зерном;

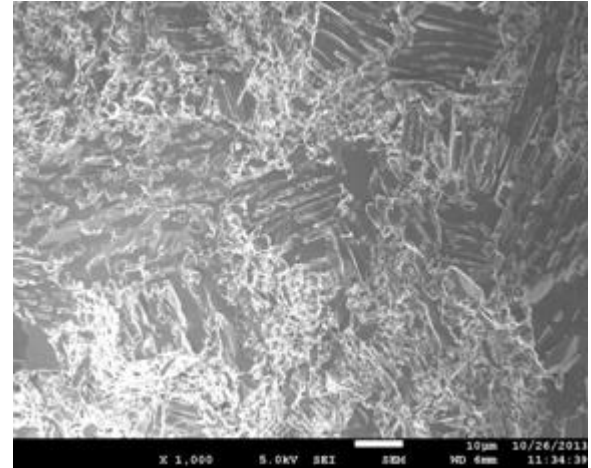
в – евтектичне зерно;

г – область з міжкристалітним зломом

Рисунок 5.30 – Поверхня руйнування спечених зразків 40 % мас ( $\text{B}_4\text{C}$ - $\text{TiB}_2$ ) – 60 %  $\text{B}_4\text{C}$ , випробуваних при температурі 1600 °C



а



б

Рисунок 5.31 – Поверхня руйнування спечених в середовищі аргону композитів  $(B_4C-TiB_2)-B_4C$  випробуваних при кімнатній температурі (а) і при 1600 °C (б)

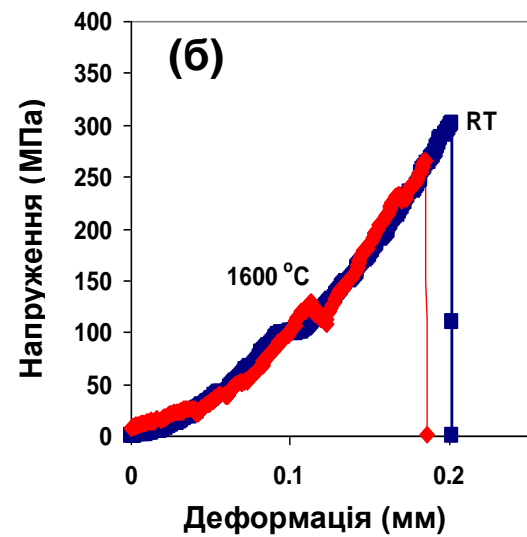
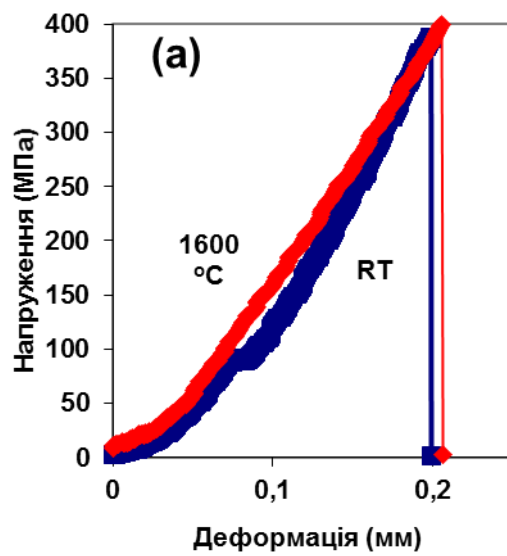


Рисунок 5.32 – Типові діаграми навантаження композитів  $(B_4C-TiB_2)-B_4C$  спечених в середовищі азоту (а) і аргону (б)

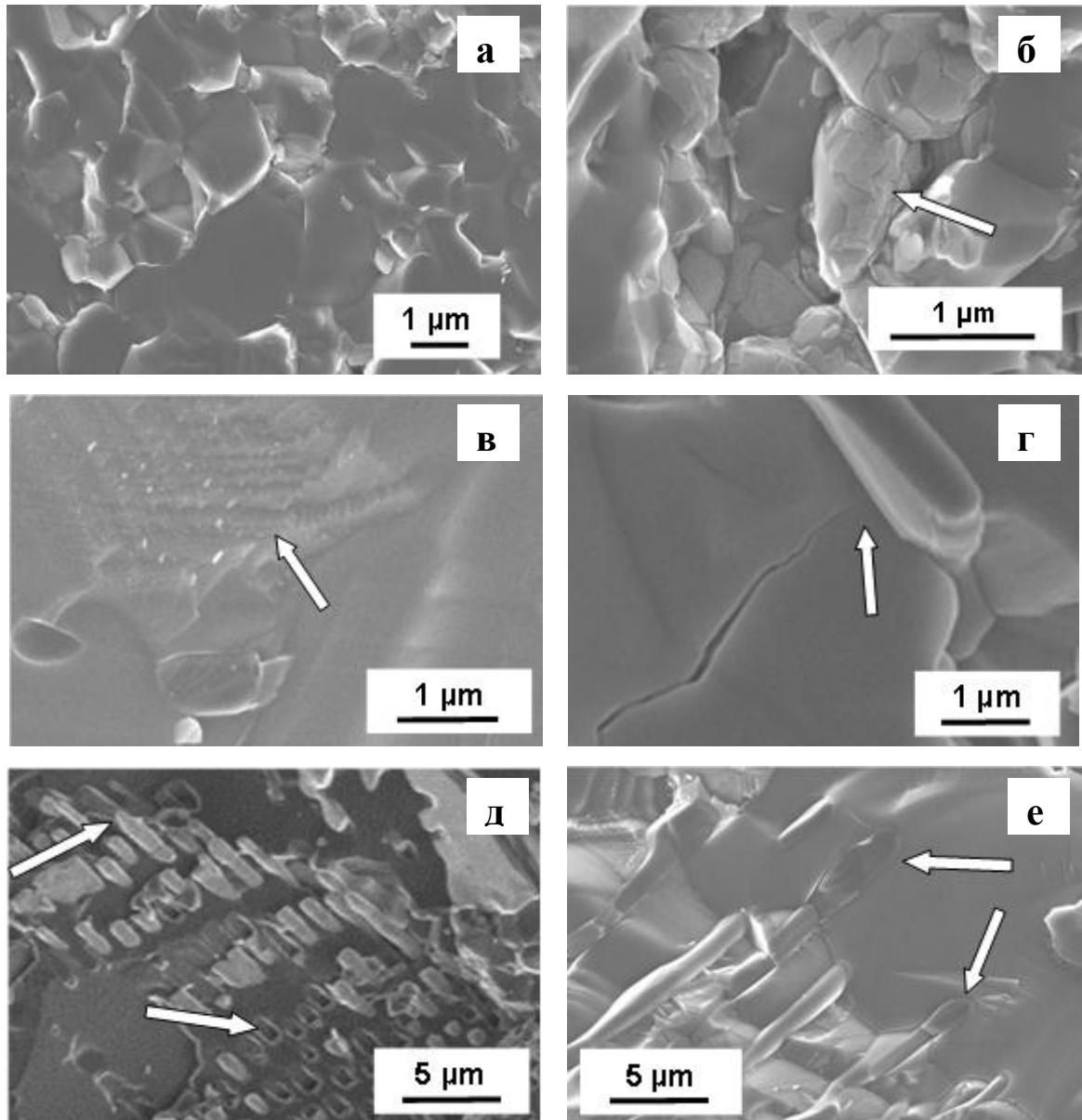
### 5.4.5 Механізми зміцнення

Механізми зміцнення є дуже важливими при дослідженні механічних властивостей матеріалів при різних умовах випробування. Вони є перспективними з точки зору покращення механічних властивостей. Існують деякі традиційні механізми зміцнення кераміки на основі карбіду бору при кімнатній і підвищених температурах [182]. Для композитів  $(\text{B}_4\text{C}-\text{TiB}_2)\text{-B}_4\text{C}$  можна відокремити механізми зміцнення для матриці  $\text{B}_4\text{C}$ , евтектичних зерен  $\text{B}_4\text{C}-\text{TiB}_2$ , а також механізми зміцнення композиту в цілому.

#### 5.4.5.1 Механізми зміцнення матричної фази $\text{B}_4\text{C}$

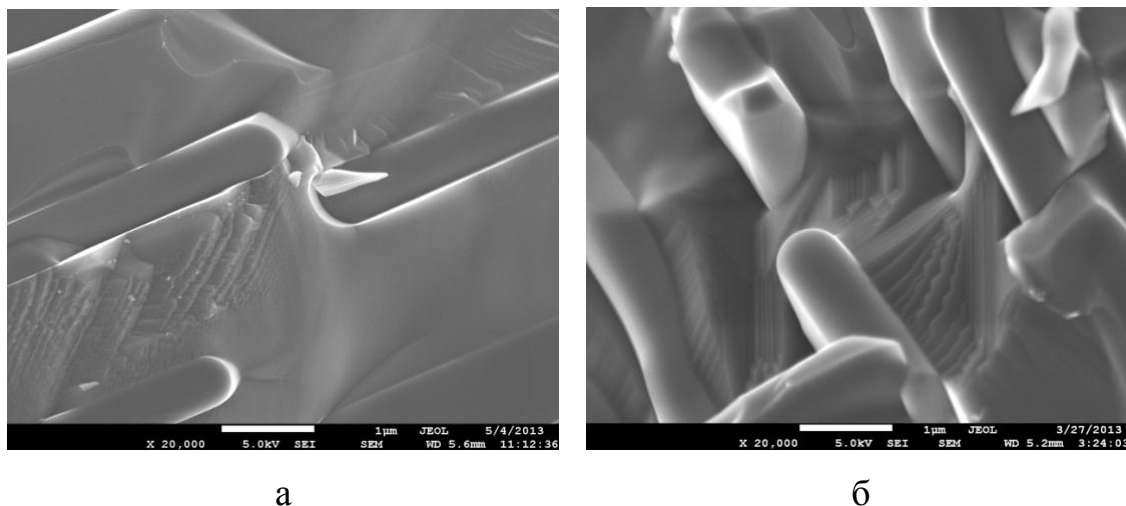
У матриці руйнування відбувається шляхом розщеплення кожного зерна (рис. 5.33(а)). Таким чином, будь-яка границя зерен є бар'єром на шляху поширення тріщин, тобто актуальним є зернограничне зміцнення або, так званий, ефект Холла-Петча. Додатково для зразків спечених в середовищі азоту в деяких областях мікроструктури (рис. 5.33(б)) спостерігається зменшення розміру зерен карбіду бору, що підтверджується даними робіт [187, 188]. Добре видно області зерен, які розділені на субзерна з розміром 100-300 нм. Безперечно така субструктура може також вносити додатковий вклад у зміцнення композиту по зернограничному механізму.

Також на поверхні руйнування матриці у спечених композитах  $(\text{B}_4\text{C}-\text{TiB}_2)\text{-B}_4\text{C}$  випробуваних як при кімнатній температурі, так і при 1600 °C спостерігаються двійникові утворення (рис. 5.33(в), 5.34). Поява двійників у кераміці на основі карбіду бору є відомим ефектом [187, 188] і також вносить додатковий вклад у зміцнення композиту завдяки створенню додаткового бар'єру на шляху розповсюдження тріщини.



а – зернограничне зміцнення; б – подрібнення зерна  $B_4C$ ; в – двійники; г – блокування тріщин включеннями  $TiB_2$ ; д – збільшення пластичності включень  $TiB_2$ ; е – взаємопроникнення матриці і диборидних включень

Рисунок 5.33 – Механізми зміцнення композиту  $(B_4C-TiB_2)-B_4C$



а

б

а – 20 °С; б – 1600 °С

Рисунок 5.34 – Поява двійників на поверхні зламу композитів 40 % мас.  $(\text{B}_4\text{C-TiB}_2)$  – 60 %  $\text{B}_4\text{C}$ , випробуваних при різних температурах

Підвищення високотемпературної міцності у кераміці на основі карбіду бору добре відоме і підтверджується іншими дослідниками [182]. Збільшення міцності матеріалу з підвищенням температури пояснюється двома факторами. Першим фактором є пластичність ґратки в карбіді бору при 1600 °С, що підтверджується і даними інших авторів.

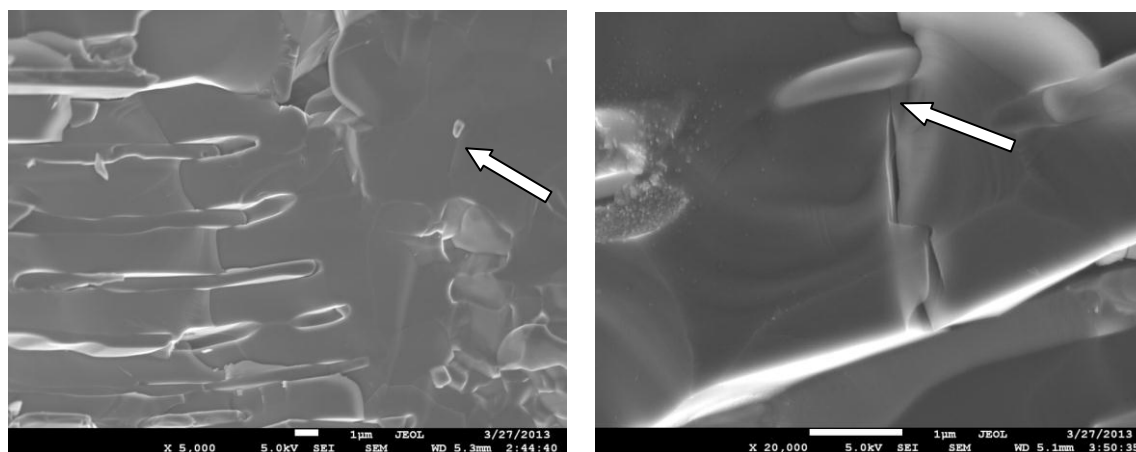
Другим фактором є значне підвищення міцності пористих зразків при 1600 °С. Це може бути пов'язано із релаксаційними властивостями матеріалу при термомеханічних впливах.

#### 5.4.5.2 Механізми зміцнення евтектичних зерен $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$

Використанням евтектичного порошку для виробництва полікристалічної кераміки також включає в себе додаткові механізми зміцнення, характерні для спрямованої закристалізованих керамічних евтектик.

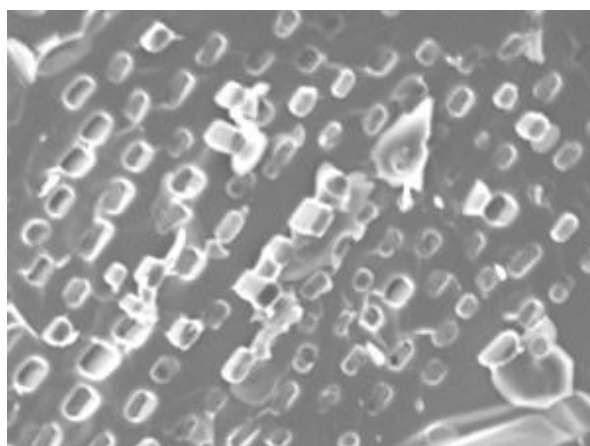
Механізми гальмування і відхилення тріщини характерні для таких матеріалів при кімнатній температурі [9, 67]. Рисунки 5.35 (а) і (б) показують

мостиковий механізм зміцнення композитів  $(\text{B}_4\text{C-TiB}_2)\text{-B}_4\text{C}$  при  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Також спостерігається добре відомий у волокнистих і шаруватих керамічних композиційних матеріалах механізм відхилення тріщин, який реалізується завдяки наявності слабкої границі розділу волокно-матриця або фази з низькою тріщиностійкістю [67]. В нашому випадку тріщиностійкість чистої карбід борної матриці не перевищує  $4\text{ МПа м}^{1/2}$  [190].



а

б



в

а – взаємопроникнення матриці і включень; б – гальмування тріщини включенням  $\text{TiB}_2$ ; в – підвищення пластичності включень  $\text{TiB}_2$  при високотемпературній деформації

Рисунок 5.35 – Механізми зміцнення у композиті  $(\text{B}_4\text{C-TiB}_2)\text{-B}_4\text{C}$



Збільшення температури випробування призводить до витягування волокон з матриці і появу в них шийки (рис. 5.33(д), 5.35(в)), аналогічно властивостям спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів [156, 157]. Більш того спостереження зруйнованих волокон над поверхнею руйнування волокнистих композитів може свідчити про ефективне зміцнення [191]. У роботі [144] автори показали, що в монокристалічних волокнах  $TiB_2$  у композиційній спрямовано армованій кераміці при високотемпературній деформації відбувається деформаційне зміцнення. Ці процеси вказують на активацію мікропластичності і можуть сприяти додатковому поліпшенню високотемпературних механічних властивостей одержаних композитів  $(B_4C-TiB_2)-B_4C$ .

#### 5.4.5.3 Механізми зміцнення композиту $(B_4C-TiB_2)-B_4C$

Зміцнююча роль евтектичних зерен  $B_4C-TiB_2$  в композиті  $(B_4C-TiB_2)-B_4C$  перш за все базується на введенні додаткової фази з підвищеною в'язкістю. Як показали дослідження, оцінені по методиці мікроіндентування значення тріщиностійкості евтектичних зерен  $B_4C-TiB_2$  досягнули  $7,83 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  (табл. 5.3).

Таким чином, розповсюдження тріщини через евтектичне зерно є маловірогідним. З іншого боку для максимального зміцнюючого ефекту евтектичні зерна повинні бути міцно зв'язані з карбідборною матрицею. Найбільш ефективний шлях для цього застосування евтектичного порошку типу Б з оголеними армуючими включеннями  $TiB_2$  (рис. 5.22). Завдяки такому підходу ми можемо реалізувати ефект взаємопроникнення, тобто проникнення включень дибориду титану в сусідні зерна карбідборної матриці (рис. 5.33(в), 5.35(а)). Така морфологія дозволяє збільшити напруження необхідні для витягування евтектичної частинки з матриці. Як результат, підвищення до 18 % міцності на трьох точковий згин при кімнатній температурі і до 12 % - при температурі  $1600^\circ\text{C}$  (рис. 5.27).



Зміцнення карбіду бору також може бути досягнуто введенням частинок  $\text{TiB}_2$  з розміром 0,5-1 мкм, розподілених рівномірно в об'ємі (рис. 5.23). Вони стають ефективними бар'єрами на шляху розповсюдження тріщини і, таким чином, сприяють підвищенню енергії руйнування композиту. Цей ефект добре продемонстровано стрілкою на рис. 5.35(а).

Збільшення міцності одержаних композитів  $(\text{B}_4\text{C-TiB}_2)\text{-B}_4\text{C}$  також може бути пов'язане з присутністю залишкової пористості. Цей ефект може бути пов'язаний з позитивним впливом міжзеренних пор, що сприяють релаксації залишкових напружень при термомеханічних навантаженнях. Оскільки залишкова пористість у одержаних спечених композитах  $(\text{B}_4\text{C-TiB}_2)\text{-B}_4\text{C}$  досягала 5 %, то цей фактор, вірогідно, теж мав вплив на механічну поведінку зразків.

Зміцнюючий ефект азотного середовища при спіканні матеріалів на основі карбіду бору добре описаний в роботах [187, 188]. Автори виявили, що реакційне іскро-плазмове спікання таких матеріалів в середовищі азоту сприяє формуванню шару гексагонального нітриду бору на границях зерен та зменшує розмір кристалітів у зернах карбіду бору. Це дозволяє сформувати матеріал з тонкою просторовою структурою. Саме такий ефект добре демонструється у даній роботі. В результаті одержані іскро-плазмовим спіканням композити  $(\text{B}_4\text{C-TiB}_2)\text{-B}_4\text{C}$  спечені в середовищі азоту мають на 30 % вищі значення міцності на трьохточковий згин ніж композити спечені в середовищі аргону (рис. 5.27).

Таким чином, описані механізми зміцнення особливо ефективно проявляються при використанні азотного середовища під час одержання композитів та застосування евтектичних порошків  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  з оголеними волокнами  $\text{TiB}_2$  (тип Б). А механізм взаємопроникнення зерен може стати перспективним механізмом зміцнення полікристалічних керамік.

## 5.4 Одержання полікристалічних композитів на основі евтектичних порошків з додаванням металевих зв'язок

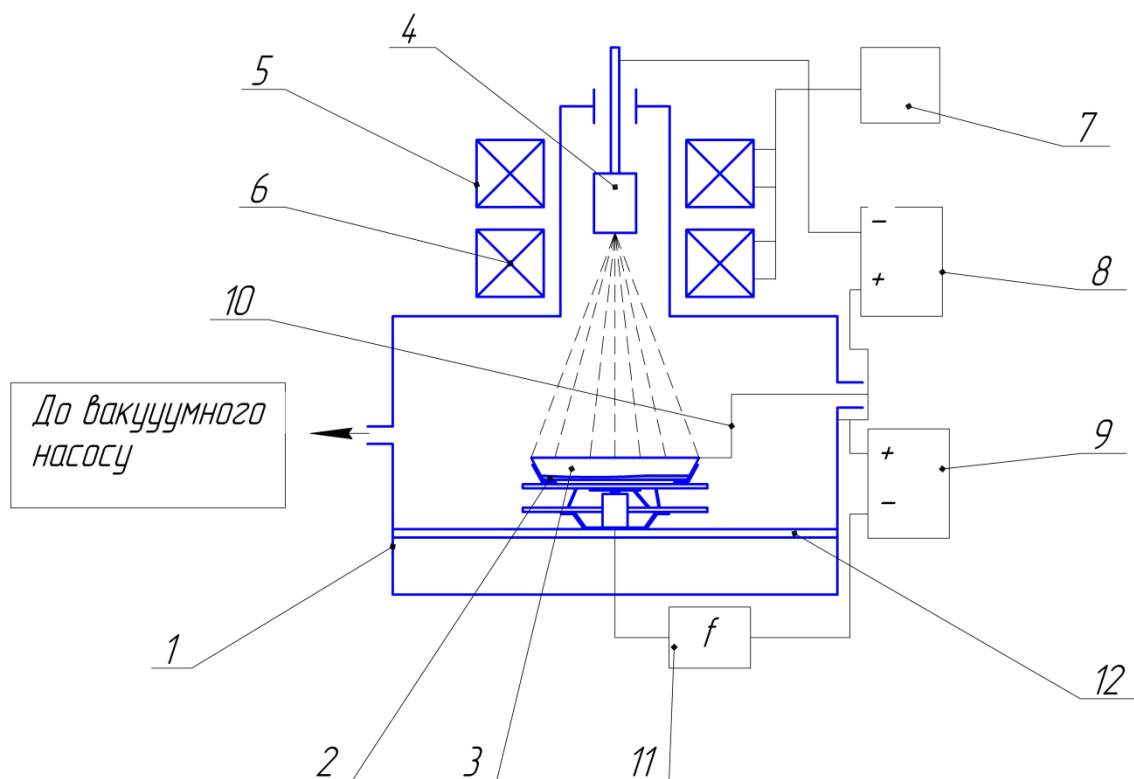
### 5.4.1 Плакування евтектичних порошків

З метою покращення механічних властивостей спечених пресовок за рахунок оптимізації міжзеренного контакту, до евтектичних порошків перед компактуванням додавалися металеві зв'язки. В якості методу введення було обрано плакування одержаних евтектичних порошків [165, 166]. Для нанесення для системи  $B_4C-TiB_2$  було обрано алюміній і мідь [192]. Алюміній є відомим модифікатором при компактуванні матеріалів на основі карбіду бору [192]. Завдяки взаємодії алюмінію з карбідом бору утворюються бориди алюмінію, які сприяють зміцненню границь зерен у таких матеріалах [192]. Мідь було обрано з точки зору, що вона не утворює боридів і таким чином може виступати в якості пластичної зв'язки.

Плакування порошку евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$  проводилося на установці іонно-плазмового напилення АНГА-1 (SELMІ, Україна), в якій перемішування порошку реалізовується в перемішувачі вібраційного типу.

Установка АНГА-1 являє собою вакуумний агрегат з циліндричною горизонтально розташованою камерою. Процес нанесення покриттів заснований на розпиленні матеріалу катода електродуговим розрядом. Атоми матеріалу, що розпилюються, осаджуються на поверхні частинок порошку. Блок-схема установки іонно-плазмового нанесення покриттів з перемішувачем представлена на [рисунку 5.36](#).

Таким чином, в ході дослідження евтектичні порошки  $B_4C-TiB_2$  були піддані плакуванню в установці АНГА-1, в результаті чого на їх поверхні був отриманий тонкий шар алюмінію і міді, відповідно. Товщина шару, оцінена по даним металографічного аналізу, складала 2-5 мкм ([рис. 5.37](#)).



1 - вакуумна камера; 2 - порошок що плакується; 3 - перемішувач; 4 - катод;  
 5 - стабілізуюча котушка; 6 - фокусуюча котушка; 7 - блок живлення  
 стабілізуючої і фокусуючої котушки; 8 - блок живлення випаровувача  
 ВДУЧ-315; 9 - високовольтне джерело живлення; 10 - токопідвід до  
 перемішувача; 11 - генератор коливань; 12 - пластини для розміщення  
 перемішувача в камері

Рисунок 5.36 – Блок схема установки АНГА-1

Іскро-плазмове спікання плакованих алюмінієм і міддю евтектичних порошків системи  $V_4C-TiB_2$  проводилося на установці FCT-25 (Німеччина). Зразки діаметром 10 мм спікалися при температурі 1600 °С у вакуумі. Тиск пресування складав 50 МПа, час витримки 1 хв.

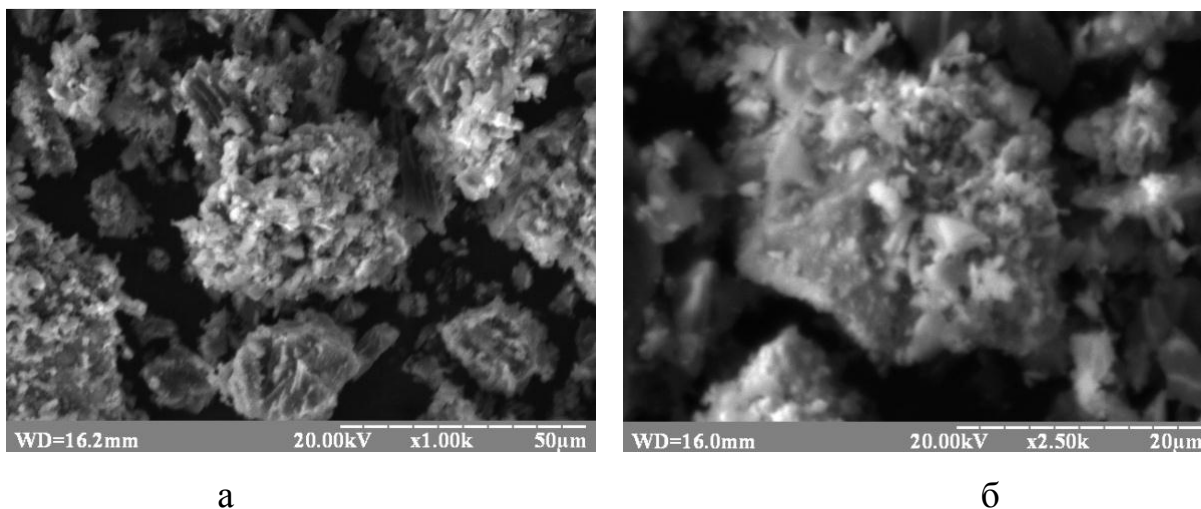
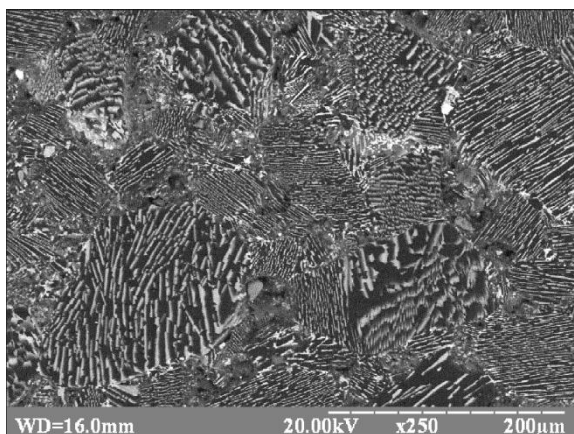


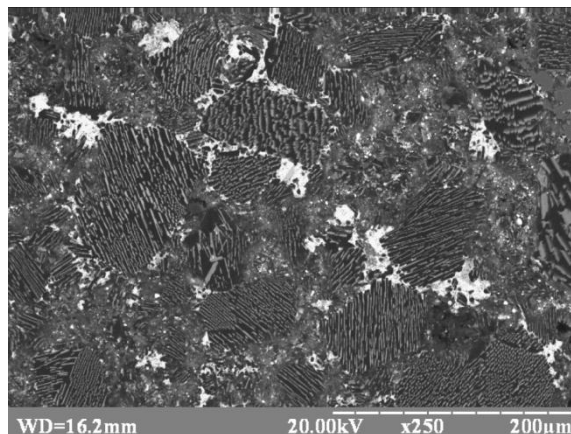
Рисунок 5.37 – Мікроструктура евтектичного порошку  $B_4C-TiB_2$  плакованого алюмінієм (а) та міддю (б).

#### 5.4.1.1 Дослідження мікроструктури

Дослідження мікроструктури одержаних іскро-плазмовим спіканням плакованих зразків двох систем  $B_4C-TiB_2-Cu$  та  $B_4C-TiB_2-Al$  показало (рис. 5.38), що композит представляє собою полікристалічний матеріал, що складається з різнонаправлених евтектичних зерен розмежованих прошарком, відповідно, фаз на основі алюмінію та міді. Евтектичні зерна представляють собою матрицю із карбіду бору темно сірого кольору, армовану регулярно розташованими стержневими та пластинчастими включеннями із дибориду титану світлого кольору. Середній поперечний розмір армуючих включень та середня відстань між ними відповідає параметрам евтектичної структури до спікання – 0,5 - 1 мкм та 1 – 1,5 мкм, відповідно. Середній розмір зерен співрозмірний з розмірами частинок порошку після механічного подрібнення спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву системи  $B_4C-TiB_2$  і складає близько 50-100 мкм.



а



б

Рисунок 5.38 – Мікроструктура спечених композитів  $B_4C-TiB_2-Al$  (а) та  $B_4C-TiB_2-Cu$  (б)

#### 5.4.1.1.1 Структура та фазовий склад композиту $B_4C-TiB_2-Al$

Аналіз макроструктури спеченого композиту системи  $B_4C-TiB_2-Al$  (рис. 5.39) показав, що він має достатньо рівномірну структуру по об'єму з пористістю близько 5%.

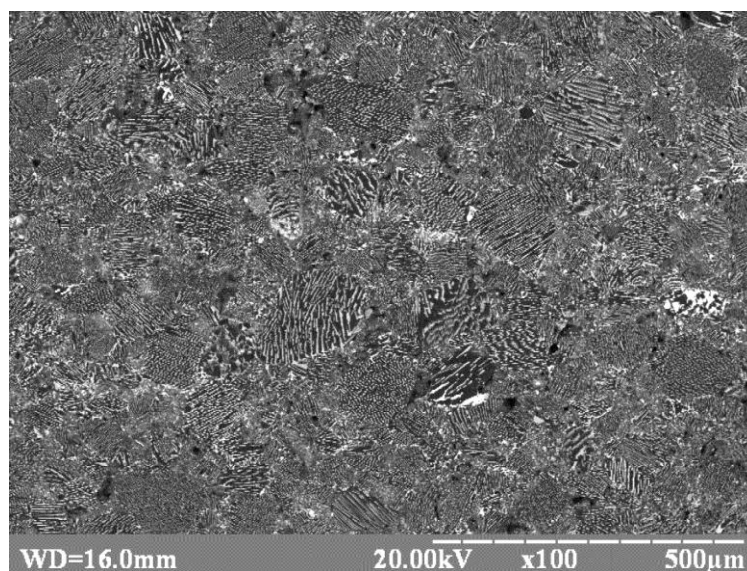


Рисунок 5.39 – Макроструктура композиційного матеріалу  $B_4C-TiB_2-Al$



Дослідження мікроструктури композиту  $B_4C-TiB_2-Al$  (рис. 5.40) показало, що він складається з хаотично розташованих евтектичних зерен та фаз на основі алюмінію, які знаходяться переважно на границях зерен.

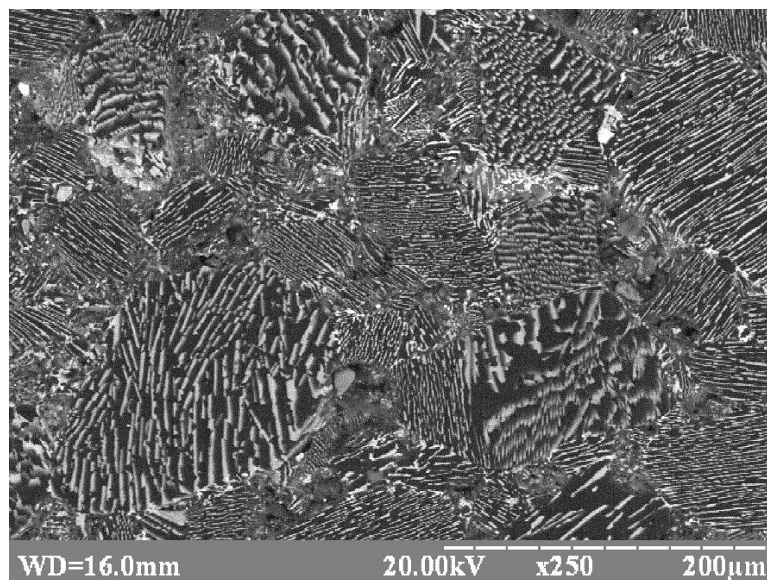


Рисунок 5.40 – Мікроструктура композиційного матеріалу  $B_4C-TiB_2-Al$

Аналіз мікроструктури границь зерен показав, що певна їх кількість є достатньо дефектною, проте більшу частину складають бездефектні добре сформовані границі (рис. 5.41).

Дослідження фазового складу композиційного матеріалу  $B_4C-TiB_2-Al$  методом рентгенофазового аналізу підтвердили металографічні дослідження і показали наявність чотирьох фаз ( $B_4C$ ,  $TiB_2$ ,  $AlB_2$  та  $Al$ ) у дослідженій системі (рис. 5.42). Такі результати також підтверджують літературні дані, де показано, що взаємодія у системі  $Ti-Al-C-B$  приводить до утворення боридів алюмінію  $AlB_2$  або  $AlB_{12}$  [193], наприклад, по реакції [194]:



Проміжні сполуки не спостерігаються на дифрактограмі, вірогідно, через невелику їх кількість (до 5 %). Після розплавлення Al в першу чергу буде проходити реакція між Al і  $B_4C$  відповідно до рівняння реакції (5.1). При цьому  $AlB_2$  знаходяться в рівновазі нижче температури перитектичного перетворення [194].

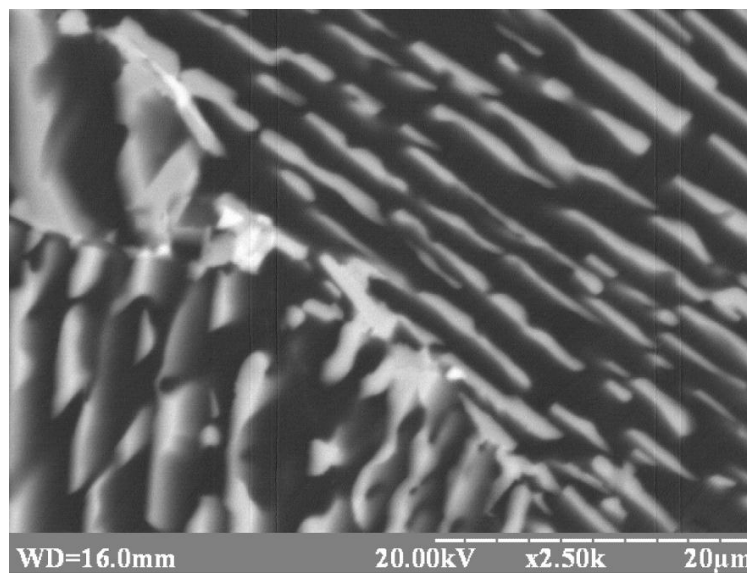


Рисунок 5.41 – Мікроструктура міжзеренних границь композиційного матеріалу  $B_4C$ - $TiB_2$ -Al

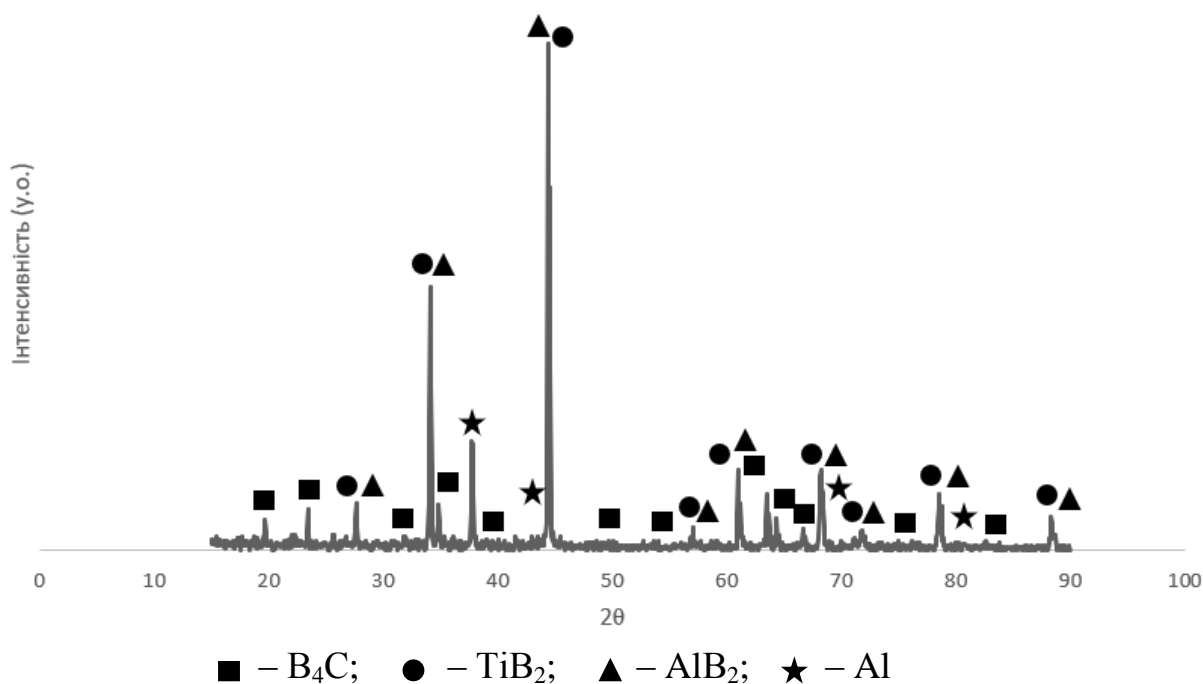


Рисунок 5.42 – Дифрактограма композиту  $B_4C$ - $TiB_2$ -Al



#### 5.4.1.1.2 Структура та фазовий склад спеченого композиту $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-Cu}$

Дослідження мікроструктури композиту  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-Cu}$  (рис. 5.43) показало, що він складається з хаотично розташованих евтектичних зерен та включень на основі міді, які знаходяться як на границях зерен, так і у вигляді близьких до рівновісних зерен розміром 30-50 мкм. Наявність достатньо крупних рівновісних зерен можна пояснити тим, що при понижених температурах (вищих за температуру плавлення міді) розплав міді не змочує зерна евтектичного сплаву  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ . Відповідно, рідка мідь збирається у найбільш термодинамічно вигідну форму – близьку до сферичної. Проте деяка частина міді все ж залишається на міжзеренних ділянках і формує достатньо міцні границі зерен (рис. 5.44). Таким чином, можна зробити висновок, що потрібно додавати до міді додаткові компоненти, які б підвищували змочуваність у композиті.

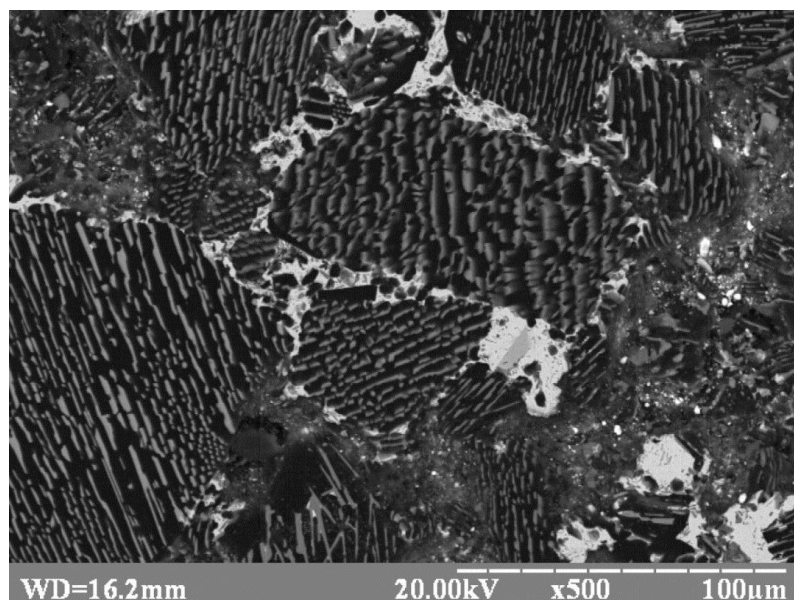


Рисунок 5.43 – Мікроструктура композиційного матеріалу  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-Cu}$

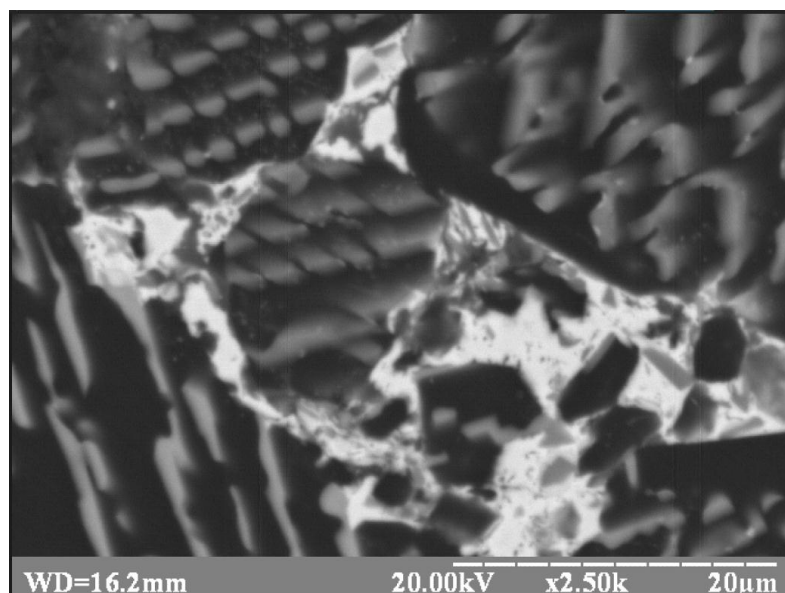


Рисунок 5.44 – Мікроструктура міжзеренної границі композиційного матеріалу  $B_4C-TiB_2-Cu$

Аналіз мікроструктури границь зерен показав, що певна їх кількість є достатньо дефектною і містить пори (рис. 5.43). Проте є і велика частина бездефектних добре сформованих границь (рис. 5.44). Помітно також, що мідь, хоч і в невеликій мірі, проте розчиняє як карбід бору, так і диборид титану, який перекристалізовується через розплав.

Дослідження фазового складу композиційного матеріалу  $B_4C-TiB_2-Al$  методом рентгенофазового аналізу переважно підтвердили металографічні дослідження і показали наявність чотирьох фаз ( $B_4C$ ,  $TiB_2$ ,  $C$  та  $Cu$ ) у дослідженій системі (рис. 5.45). Наявність вільного вуглецю можна пояснити його дифузією від графітових пресформ під час іскро-плазмового спікання, що є характерним для цього процесу. Також підтверджується видима відсутність хімічної взаємодії компонентів евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$  з міддю і, як наслідок, відсутність проміжних хімічних сполук. З іншого боку ці проміжні сполуки можуть не спостерігатися на дифрактограмі через їх невелику кількість (до 5 %).

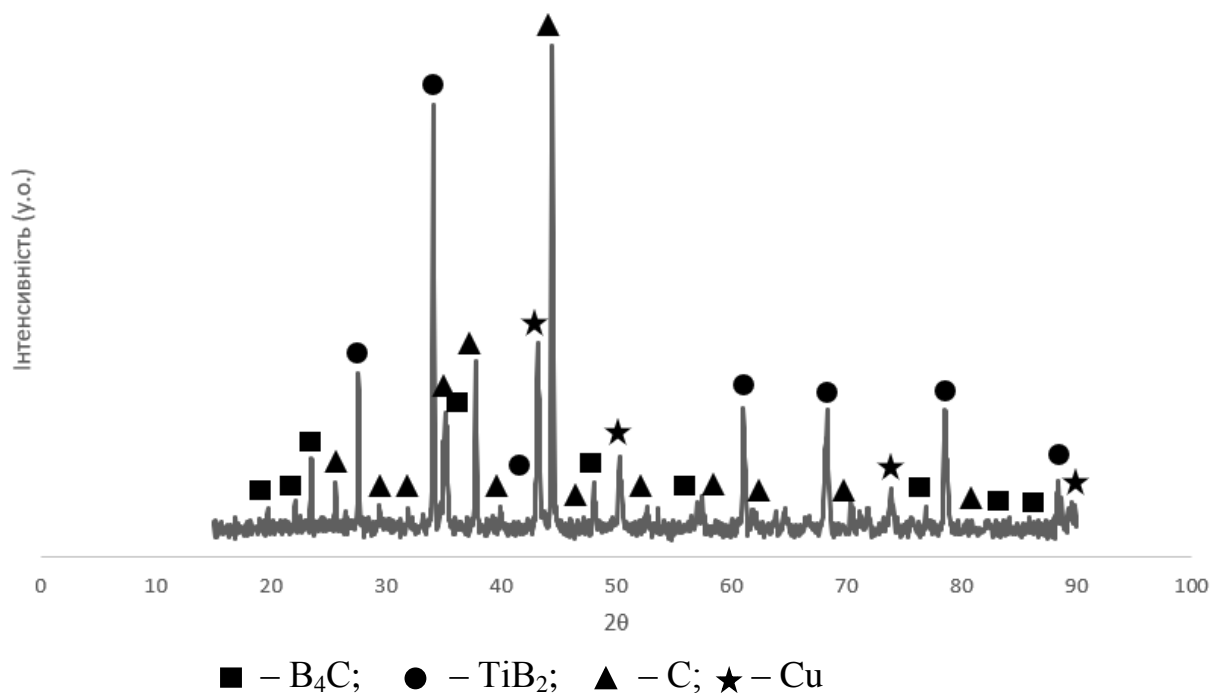


Рисунок 5.45 – Дифрактограма композиту  $B_4C$ - $TiB_2$ -Al

#### 5.4.2.3 Дослідження механічних характеристик

Експериментальні дослідження мікромеханічних характеристик (табл. 5.4, 5.5) показали, що інтегральна мікротвердість композиційного матеріалу  $B_4C$ - $TiB_2$ -Al досягає 33,4 та 33,6 ГПа при навантаженні на індентор 4,9 та 9,8 Н, відповідно. Значення твердості наближено співпадають з визначеним теоретично по сумішай. При цьому, тріщиностійкість даного композиту складає 5,4 та 4,4  $MPa \cdot m^{1/2}$  при навантаженні 4,9 та 9,8 Н відповідно (табл. 5.5).

Таблиця 5.4 – Середня інтегральна мікротвердість досліджених композиційних матеріалів

Система	Мікротвердість, ГПа	
	4,8 Н	9,8 Н
$B_4C$ - $TiB_2$ -Al	33,4	33,6
$B_4C$ - $TiB_2$ -Cu	27,4	24,4

Таблиця 5.5 – Середня тріщиностійкість досліджених композитів

Система	Тріщиностійкість, МПа·м <sup>1/2</sup>	
	4,8 Н	9,8 Н
B <sub>4</sub> C-TiB <sub>2</sub> -Al	5,4	4,4
B <sub>4</sub> C-TiB <sub>2</sub> -Cu	3,1	3,3

Мікротвердість композиційного матеріалу B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Cu досягає 27,4 та 24,4 ГПа при навантаженні 4,9 та 9,8 Н, відповідно (табл. 5.4), а тріщиностійкість даного композиційного матеріалу складає 3,1 та 3,3 МПа·м<sup>1/2</sup> при навантаженні 4,9 та 9,8 Н, відповідно (табл. 5.5).

Для одержаних спечених композитів B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Cu та B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Al значення міцності на згин склали, відповідно, 286,8 МПа та 260,6 МПа. Одержані дані перевищують результати випробувань для аналогічних евтектичних композитів спечених без застосування металевої зв'язки [29].

### 5.5 Висновки до розділу

Таким чином, розроблено технологічні основи одержання евтектичних порошків систем LaB<sub>6</sub>-TiB<sub>2</sub> і B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>, яка включає одержання спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів LaB<sub>6</sub>-TiB<sub>2</sub> і B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>, та їх механічне подрібнення. Структура частинок такого порошку представляє собою матрицю з карбіду бору спрямовано армовану волокнистими та пластинчастими включеннями дибориду титану розміром 0,3-1 мкм. Розроблено технологічні основи одержання евтектичних порошків системи B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> розпиленням розплавів.

З метою підвищення фізико-механічних властивостей виробів на основі евтектичних порошків, запропоновано проводити модифікування поверхні частинок: методами плакування алюмінієм та міддю, а також витравлюванням

частини матричної фази карбіду бору або гексабориду лантану з поверхні для оголення диборидних включень.

Розроблено основи одержання евтектичних порошків системи  $B_4C-TiB_2$  з оголеними диборидними включеннями на поверхні частинок, яка включає окислення порошку з наступним його промиванням у етиловому спирті для видалення оксиду бору  $B_2O_3$ .

Розроблено основи одержання полікристалічних евтектичних композитів систем  $LaB_6-TiB_2$  і  $B_4C-TiB_2$ , та  $(B_4C-TiB_2)-B_4C$ . Показано, що застосування евтектичних порошків з оголеними диборидними включеннями дозволяє підвищити міцність композитів на 16 % при кімнатній температурі і на 8 % при температурі випробувань 1600 °С. Причому для композитів  $(B_4C-TiB_2)-xB_4C$  міцність на згин при підвищених температурах перевищила міцність при кімнатній температурі, що можна пояснити підвищенням пластичності карбіду бору при температурах вище 1300 °С. Застосування в якості середовища при іскро-плазмовому спіканні азоту також дозволяє підвищити механічні характеристики таких композитів за рахунок утворення нітридних фаз на границях зерен. Проаналізовано основні механізми зміцнення, які працюють у одержаних композитах при кімнатній та при підвищеній температурах.

*Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:*

1. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Марич М.В. Структура та властивості евтектичного композиту  $B_4C-TiB_2$ , одержаного електророзрядним спіканням. *Металознавство та обробка металів*. 2011. № 4. С. 35–42. *Особистий внесок здобувача:* проведене вирощування композитів  $B_4C-TiB_2$ , механічне подрібнення, досліджено структуру та механічні характеристики (фахове видання).
2. Загородня Е.В., Лобода П.І., Богомол Ю.І., Солодкий Є.В., Зима Р.А. Мікроструктура та механічні властивості евтектичного сплаву  $LaB_6-TiB_2$  одержаного електророзрядним спіканням. *Металофізика і новітні технології*.

2011. т. 33. Спецвипуск. С. 351–360. *Особистий внесок здобувача*: проведено вирошування композитів  $\text{LaB}_6\text{--TiB}_2$ , механічне подрібнення, досліджено структуру та механічні характеристики (входить до наукометричної бази даних *Scopus*).

3. Bogomol I., Grasso S., Nishimura T., Sakka Y., Loboda P., Vasylykiv O. Hard polycrystalline eutectic composite prepared by spark plasma sintering. *Ceramics International*. 2012. №38. P. 3947–3953. *Особистий внесок здобувача*: проведено диспергування композиту  $\text{B}_4\text{C--TiB}_2$ , досліджено кінетику структуроутворення та механічні характеристики при кімнатній та високій температурах (іноземне видання).

4. Vasylykiv O., Borodianska H., Sakka Y., Bogomol I., Loboda P., Grasso S., Tok A.I.Y., Ma J., Badica P. Light-weight composites obtained by Spark Plasma Sintering: recent progress. *Materials Integration*. 2012. №25. P. 67–74. *Особистий внесок здобувача*: проведено отримання композитів на основі армованого порошку  $\text{B}_4\text{C--TiB}_2$  (іноземне видання).

5. Bogomol I., Borodianska H., Zhao T., Nishimura T., Sakka Y., Loboda P., Vasylykiv O. Dense and tough ( $\text{B}_4\text{C--TiB}_2$ )- $\text{B}_4\text{C}$  ‘composite within a composite’ by spark plasma sintering. *Scripta Materialia*. 2014. №71. P. 17–20. *Особистий внесок здобувача*: проведено диспергування композиту  $\text{B}_4\text{C--TiB}_2$ , одержання порошків з оголеними диборидними включеннями, досліджено структуроутворення, механічні характеристики та механізми зміцнення при кімнатній та високій температурах (іноземне видання).

6. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Білий О.І. Структура та властивості розпилених порошків евтектичного сплаву  $\text{B}_4\text{C--TiB}_2$ . *Металознавство та обробка металів*. 2015. № 3. С. 46-52. *Особистий внесок здобувача*: проведено одержання армованих порошків евтектичного сплаву  $\text{B}_4\text{C--TiB}_2$ , проаналізовано структуроутворення та властивості (фахове видання).

7. Loboda P.I., Soloviova T.O., Bogomol Yu.I., Remizov D.O., Bilyi O.I. Effect of the Crystallization Kinetic Parameters on the Structure and Properties of a Eutectic Alloy of the  $\text{LaB}_6\text{--TiB}_2$  System. *Journal of Superhard Materials*. 2015, № 37. P.

394–401. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання спрямовано армованих композитів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ , досліджено структуроутворення (входить до наукометричної бази даних *Scopus*).

8. Гусарова І.О., Потапов О.М., Солодкий Є.В., Богомол Ю.І. Одержання композиту  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  з ізотропною евтектичною мікроструктурою та його властивості. Порошкова металургія. 2018. №03/04. С. 108-116. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання композитів системи  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ , досліджено структуроутворення, проаналізовано механічні властивості в широкому інтервалі температур (входить до наукометричної бази даних *Scopus*).

9. Спосіб отримання керамічних евтектичних полікристалічних матеріалів методом електророзрядного спікання: пат. 74036 Україна, № u201205104; заявл. 24.04.2012; опубл. 10.10.2012, Бюл. № 19. *Особистий внесок здобувача*: розроблено спосіб одержання композитів на основі армованих порошків евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ .

10. Спосіб отримання керамічних полікристалічних матеріалів на основі карбіду бору методом електророзрядного спікання: пат. 87076 Україна, № u201307486; заявл. 12.06.2013; опубл. 27.01.2014, Бюл. № 2. *Особистий внесок здобувача*: розроблено спосіб одержання композитів на основі армованих порошків евтектичного сплаву  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ .

11. Спосіб отримання керамічних евтектичних порошків на основі гексабориду лантану методом відцентрового плазмового розпилення: пат. 99564 Україна, № u201414167; заявл. 30.12.2014; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 11. *Особистий внесок здобувача*: розроблено спосіб одержання армованих порошків евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ .

12. Спосіб отримання керамічних евтектичних порошків на основі карбіду бору методом відцентрового плазмового розпилення: пат. 99563 Україна, № u201414166; заявл. 30.12.2014; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 11. *Особистий внесок здобувача*: розроблено спосіб одержання армованих порошків евтектичного сплаву  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ .



13. Спосіб отримання керамічного бронематеріалу на основі карбіду бору та дибориду титану: пат. 114502 Україна, № u201609558; заявл. 16.09.2016; опубл. 10.03.2017, Бюл. № 5. *Особистий внесок здобувача*: досліджено вплив технологічних параметрів одержання матеріалу на структуроутворення і фазовий склад композиту  $B_4C-TiB_2$ .
14. Антоненко О.О., Богомол Ю.І. Дослідження властивостей і структури металокерамічних композитів системи  $B_4C-TiB_2-Al$  / Збірка тез доповідей XII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених “Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп’ютерного конструювання матеріалів, 18 - 19 квітня 2019 року Київ, Україна, С. 183-185. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання композитів та досліджено структуру та властивості.
15. Антоненко О.О., Богомол Ю.І. Дослідження властивостей і структури металокерамічних композитів системи  $B_4C-TiB_2-Cu$  / Матеріали XI Міжнародної науково-технічної конференції «Нові матеріали і технології в машинобудуванні», КПІ ім. Ігоря Сікорського, м. Київ, 30-31 травня 2019 р., С. 21. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання композитів та досліджено структуру та властивості.

## РОЗДІЛ 6

### МЕХАНІЗМИ ЗМІЦНЕННЯ СПРЯМОВАНО АРМОВАНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК В ШИРОКОМУ ІНТЕРВАЛІ ТЕМПЕРАТУР

Відомо, що боридна армована дискретними монокристалічними волокнами кераміка має високі значення температури плавлення, твердості [10, 115, 195, 196], температури початку інтенсивної повзучості ( $0,5-0,8 T_{пл}$ ), стабільності мікроструктури в умовах високих температур [36], що дозволяє використовувати її замість тугоплавких металів для виготовлення поліфункціональних елементів катодно-підігрівних вузлів електронно-променевих та газорозрядних пристроїв, які працюють в умовах швидкісного нагрівання-охолодження та великих (до 1000 °C) температурних градієнтів [197].

Механічні властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів на основі тугоплавких сполук, викладені в більшості публікацій, відносяться, як правило, до кімнатних температур [4, 9, 10, 11, 116, 196].

Також аналіз літературних джерел по спрямовано закристалізованих керамічних евтектиках показав, що більшість авторів вказує на стабільність механічних властивостей з температурою аж до температур плавлення [9, 71]. Проте, відомо, що підвищення температури випробувань впливає на міцність міжатомного зв'язку [9]. Відповідно, при цьому змінюється механічна поведінка матеріалів. Таким чином, можна припустити, що механізми зміцнення у спрямовано закристалізованих керамічних композитах також будуть зазнавати суттєвих змін з температурою, а це означає, що залежність механічних властивостей у таких матеріалах не може бути монотонною.

Тому, з метою виявлення механізмів зміцнення, що працюють в широкому інтервалі температур, було проаналізовано механічну поведінку спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів систем  $LaB_6-Me^{IV}B_2$  та  $B_4C-Me^{IV}B_2$  при температурах від 20 до 1600 °C [126, 140, 155, 156, 180, 181, 197-]

199]. Також відомо, що під час вирощування кристалів методом безтигельної зонної плавки неспечених порошкових пористих заготовок відбувається глибока очистка від домішок матеріалу волокон і матриці [10], що може суттєво впливати на міцність, пластичність та механізми руйнування композитів.

Аналіз механічної поведінки проводився методами мікро- та наноіндентування, рентгенофазового аналізу, Раманівської спектроскопії, триточкового згину, а також математичного моделювання. Випробування на трьохточковий згин евтектичних сплавів систем  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  та  $\text{B}_4\text{C-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  проводилось у вакуумі, не нижче, ніж  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па на установці „Instron 4505” в інтервалі температур 20 - 1600°C. Швидкість навантаження складала 0,5 мм/хв., відстань між опорами 16 мм. Контейнери, в яких знаходилися зразки, виготовлялися з графіту, опори – з карбіду кремнію.

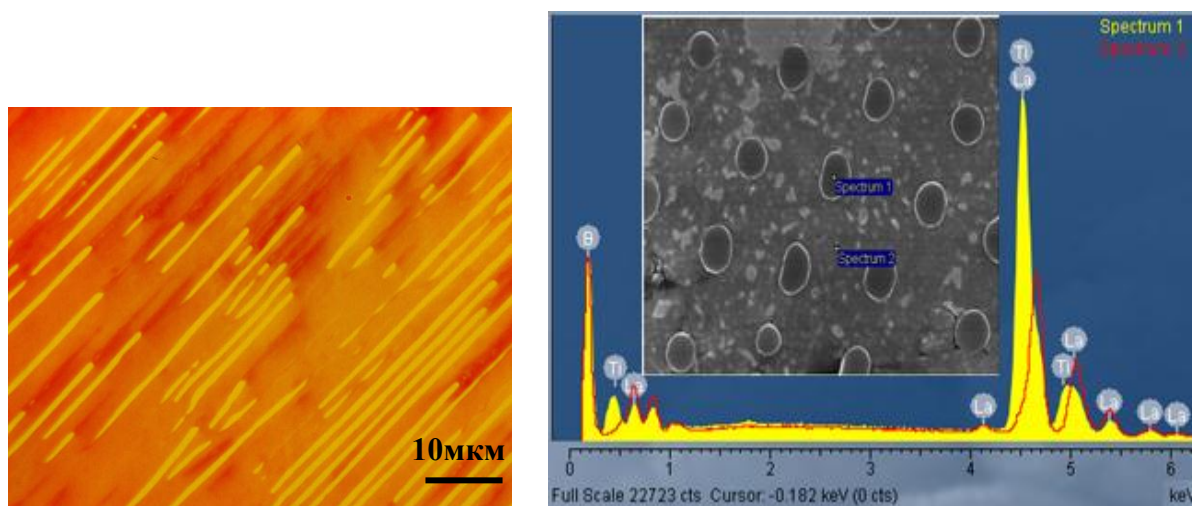
### **6.1 Механічна поведінка спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ в широкому інтервалі температур**

З метою встановлення механізмів зміцнення і, перш за все, впливу природи, кристалографічної будови фазових складових та взаємної кристалографічної орієнтації матриці та волокон спрямовано закристалізовані евтектичні сплави системи  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  ( $\text{Me}^{\text{IV}}$  - Ti, Zr і Hf) вирощувались способом безтигельної зонної плавки неспечених пористих пресовок [114] у кристалографічних напрямках  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  і  $\langle 111 \rangle$  матричної фази гексабориду лантану.

Мікроструктура одержаних спрямовано армованих композитів, а також зламів вивчалася з використанням скануючого "Hitachi S4800" з EDS приставкою та трансмісійного електронного мікроскопу «ПЕМ 125K» при збільшеннях від 20000-150000 в режимі світлопольного зображення та мікродифракції.

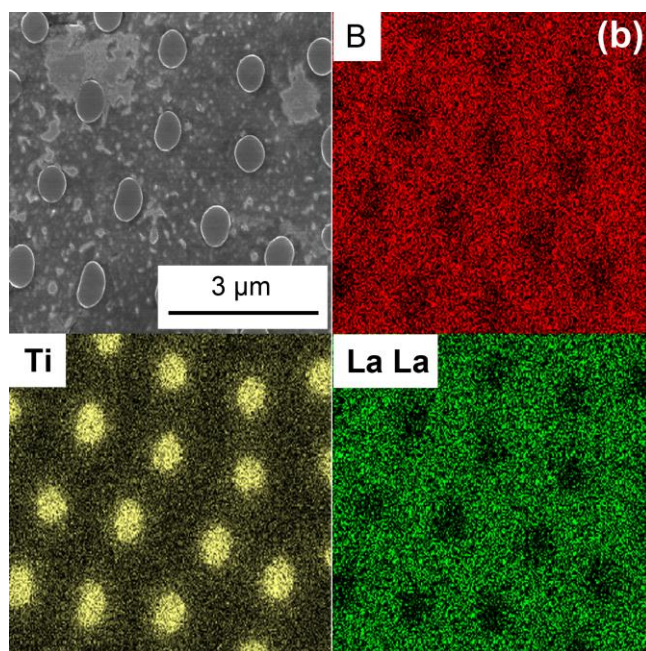
Аналіз мікроструктури спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ ,  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  та  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$ , вирощених у трьох кристалографічних напрямках, показав (рис. 6.1 - 6.3), що кристали

представляють собою матрицю із гексабориду лантану з регулярно розташованими по поперечному перетину кристалу стержневими включеннями із відповідного дибориду перехідного металу. Причому волокна орієнтовані переважно вздовж напрямку вирощування кристалу.



a

б



в

Рисунок 6.1 - Мікроструктура поздовжнього перерізу (а) елементний склад волокон (Spectrum 1) і матриці (Spectrum 2) (б) та EDS меппінг (в) спрямовано армованого композиту  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$

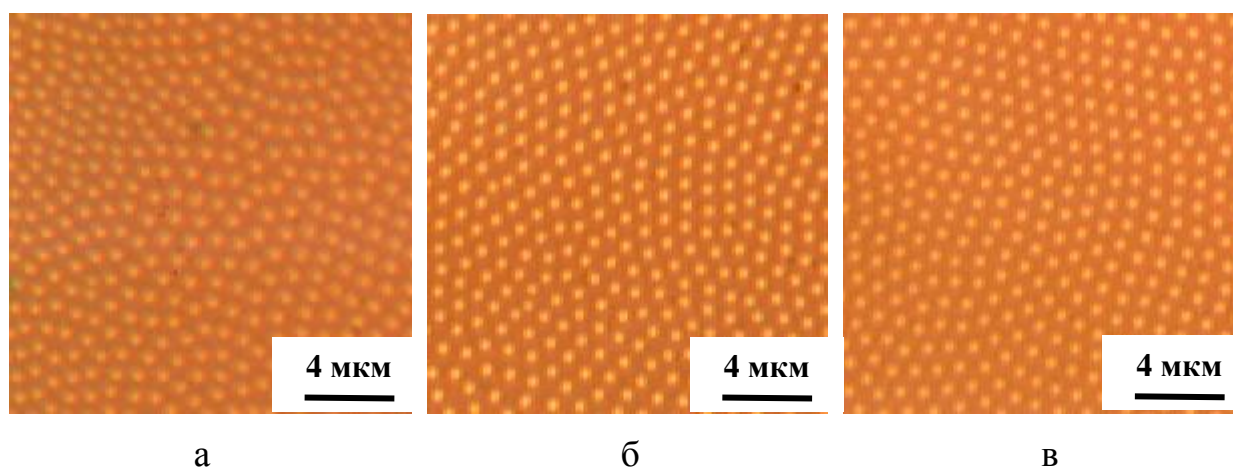


Рисунок 6.2 – Мікроструктура поперечного перерізу спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$ , вирощеного в напрямках: а -  $\langle 100 \rangle$ , б -  $\langle 110 \rangle$  і в -  $\langle 111 \rangle$

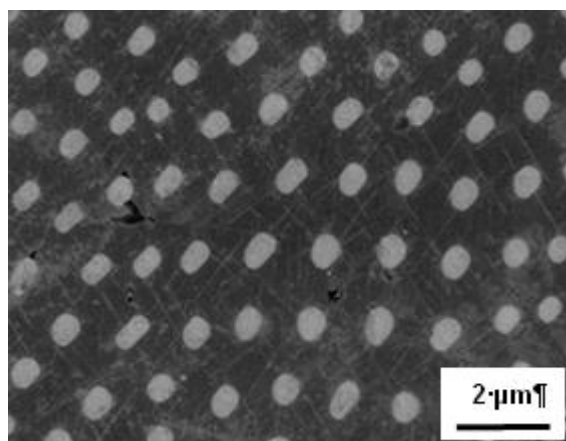
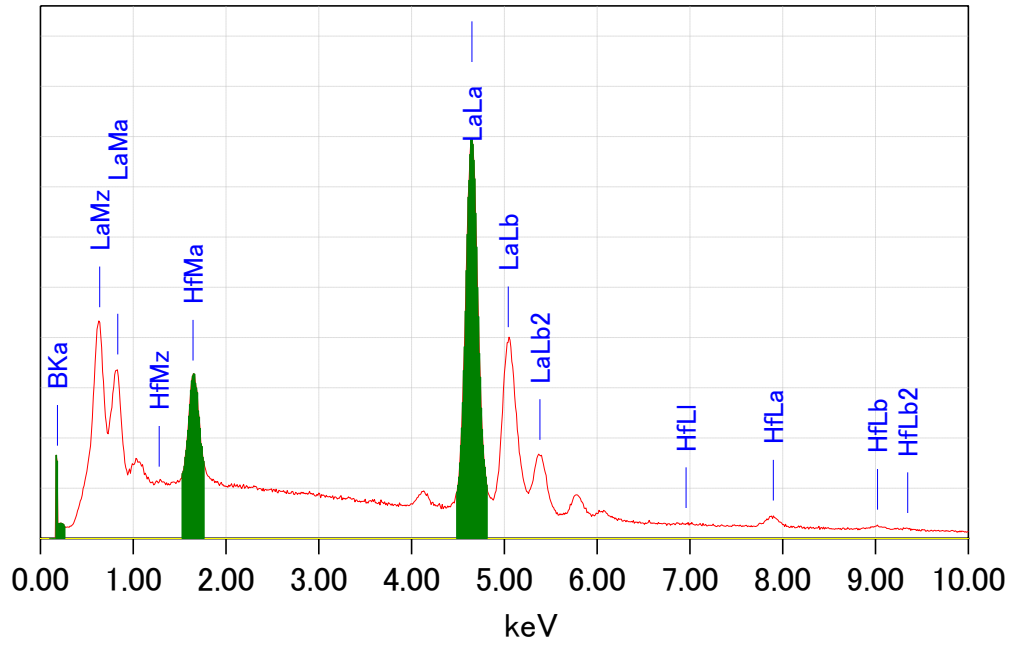
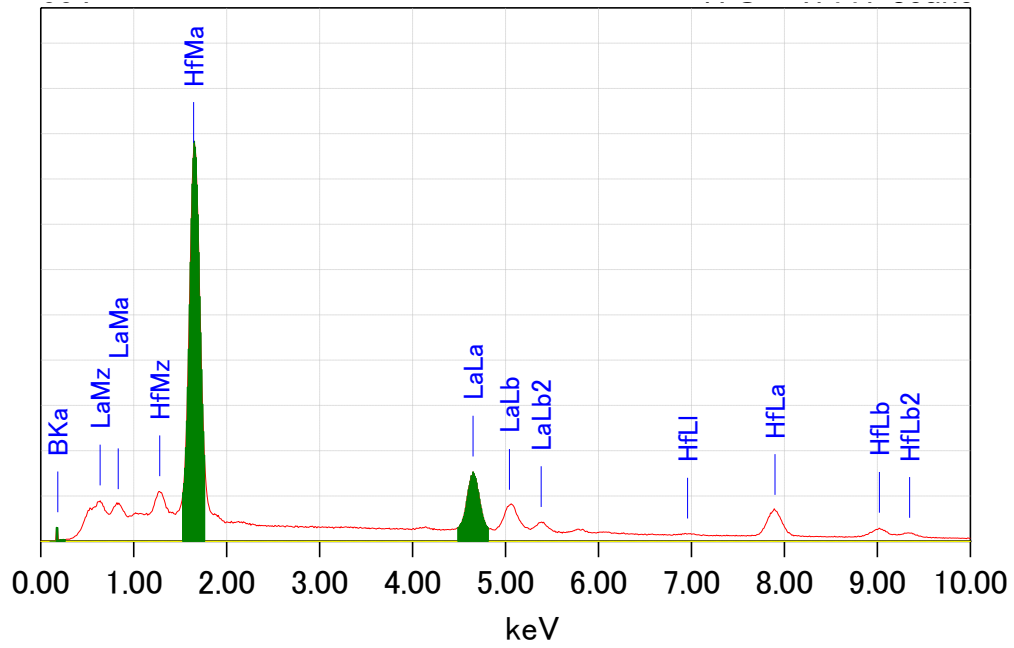


Рисунок 6.3 – Мікроструктура поперечного перерізу спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ , вирощеного в напрямку  $\langle 100 \rangle$



a



б

Рисунок 6.4 – Елементний склад матриці (а) і волокна (б) спрямовано закристилізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$



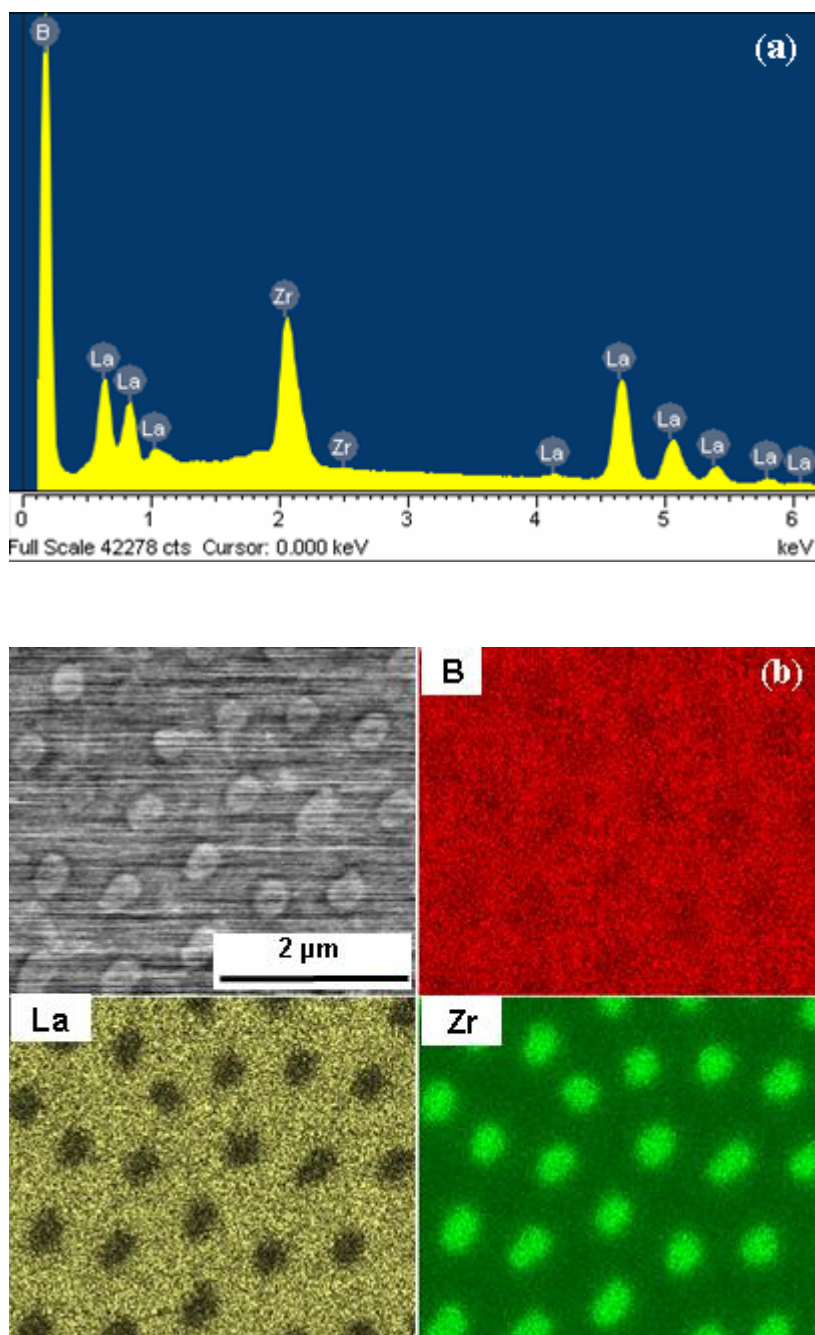


Рисунок 6.5 – Елементний склад (а) та EDS меппінг (в) спрямовано армованого композиту  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$

За даними мікрорентгеноспектрального аналізу встановлено, що до складу композиту  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  входить тільки La, B та Ti (рис. 6.1 (б, в)), до складу композиту  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$  входить тільки La, B та Hf (рис. 6.4), а до складу композиту  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  входить тільки La, B та Zr (рис. 6.5). Також для усіх трьох систем виявлена незначна розчинність лантану в диборидних волокнах



(близько 3 ат.%) та відповідного перехідного металу в матриці  $\text{LaB}_6$  (близько 1-3 ат.%).

### 6.1.1 Аналіз механізмів зміцнення при кімнатних температурах

З метою аналізу механізмів зміцнення, які працюють у спрямовано закристалізованих евтектичних сплавах системи  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  ( $\text{Me}^{\text{IV}}$  - Ti, Zr і Hf) при температурі навколишнього середовища, було проведено дослідження тріщиностійкості одержаних композитів методом мікроіндентування.

З літературних даних по спрямовано закристалізованих евтектичних матеріалах відомо, що волокниста мікроструктура евтектичних сплавів, яка формується при високих швидкостях росту, приводить до значного підвищення тріщиностійкості у напрямку перпендикулярному до волокон [67]. На поперечних перерізах одержаних спрямовано армованих композитів, вирощених у всіх трьох напрямках, добре спостерігаються чітко виражені майже симетричні у всіх напрямках тріщини, що зароджуються з кутів відбитків піраміди Вікерса (рис. 6.6 а, 6.7).

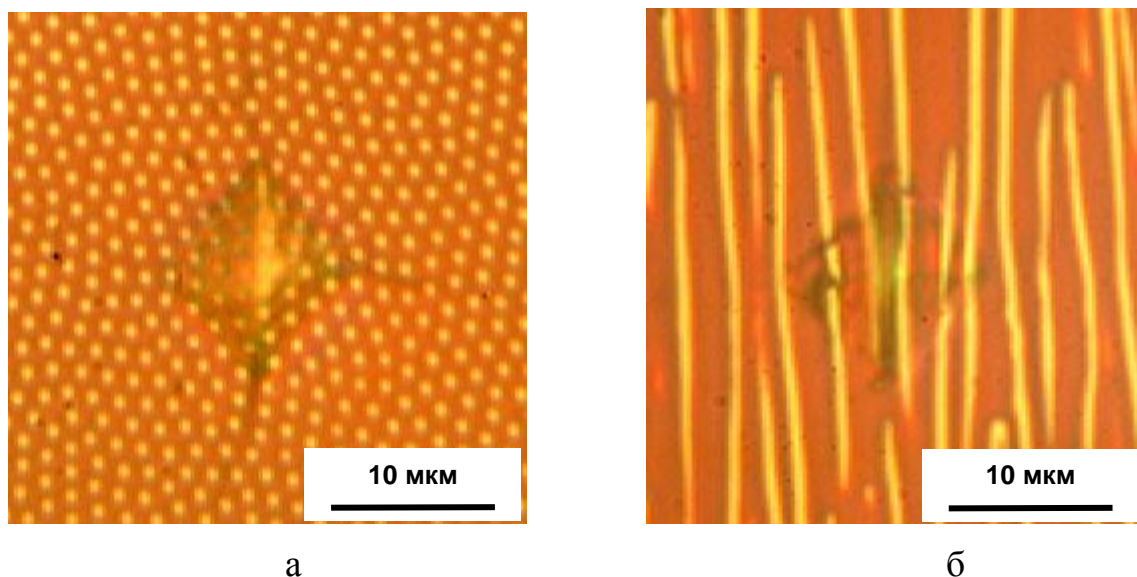


Рисунок 6.6 - Відбитки піраміди Вікерса на поперечному (а) та поздовжньому (б) перерізі спрямовано армованого композита  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$

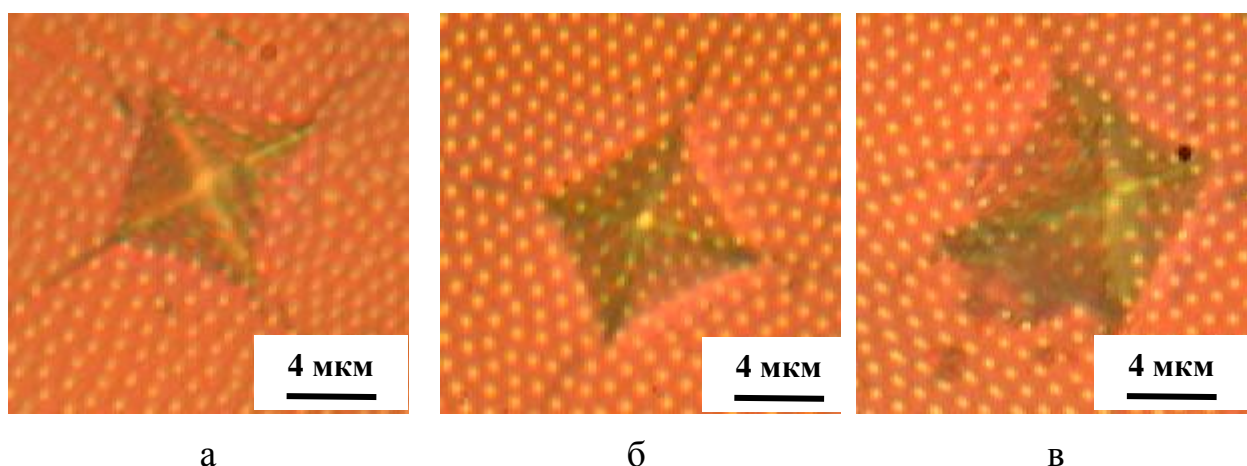


Рисунок 6.7 – Відбитки індентора Вікерса на мікроструктурі спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$ , вирощеного в кристалографічних напрямках: а -  $\langle 100 \rangle$ , б -  $\langle 110 \rangle$ , в -  $\langle 111 \rangle$

Причому видно, що тріщини на своєму шляху огинають диборидні волокна і рухаються винятково по матриці з гексабориду лантану. Тобто, працює механізм розгалуження тріщин. Середня тріщиностійкість одержаних матеріалів, визначена по методиці мікроіндентування [200], склала  $8,5 \cdot \text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ .

Такі ж дослідження проведені на поздовжніх перерізах показують дещо іншу картину. Тріщини у напрямку перпендикулярному до волокон майже не спостерігаються або вони зупиняють свій розвиток на границі розділу фаз і спрямовуються у паралельному до волокон напрямку (рис. 6.6 б). Ці тріщини, а також тріщини, що виникли у двох інших кутах відбитка піраміди Вікерса, під час навантаження рухаються і поступово затискаються на границі волокно-матриця завдяки внутрішнім стискаючим напруженням, що виникають в матричній фазі завдяки відмінності коефіцієнтів термічного розширення матриці з гексабориду лантану та волокон відповідних диборидів перехідних металів [125]. Таким чином, у досліджених спрямовано армованих композитах працюють добре відомі механізми розгалуження та блокування тріщин, які

характерні для стержневих та пластинчастих евтектичних композиційних матеріалів [43, 67].

Механізм розгалуження тріщин стає можливим для керамічних композиційних матеріалів або з достатньо слабкою міжфазною поверхнею волокно-матриця, або завдяки наявності фази з низькою тріщиностійкістю [201]. Такою фазою в спрямовано закристалізованих евтектичних сплавах системи  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  ( $\text{Me}^{\text{IV}}$  - Ti, Zr і Hf) є гексаборид лантану, тріщиностійкість якого у чистому вигляді для монокристалу не перевищує  $3,42 \text{ МПа м}^{1/2}$  [124].

Одне з головних місць у механічній поведінці спрямовано армованих композитів при температурі навколишнього середовища відіграє напружено-деформований стан, який в великій мірі залежить від внутрішніх залишкових напружень, що спричинені відмінністю коефіцієнтів термічного розширення матриці з гексабориду лантану та волокон відповідних диборидів перехідних металів [125].

### 6.1.2 Дослідження напружено-деформованого стану

Невідповідність теплового розширення між фазами у керамічних композитах є особливо гострим питанням, оскільки при охолодженні матеріалу внутрішні залишкові напруження не можуть бути пом'якшені, оскільки пластична деформації в кераміці обмежена на відміну від пластичних матеріалів [9]. Це призводить до генерування великих теплових залишкових напружень, які можуть значно погіршувати механічні властивості композиційного матеріалу.

Точна оцінка залишкових термічних напружень – це комплексне завдання, яке в значній мірі може пояснити механічну поведінку композиційних матеріалів. Так розтягуючі напруження особливо в крихкій керамічній матричній фазі можуть сприяти розповсюдженню крихкої тріщини у матеріалі, проте, як було показано в попередньому підрозділі, контрольовані

залишкові стискаючі напруження у композиційних матеріалах можуть бути в основі механізмів зміцнення і сприяти підвищенню тріщиностійкості і міцності.

Тому з метою аналізу напружено-деформованого стану спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ , методом рентгеноструктурного аналізу, а також моделюванням було визначено величину внутрішніх залишкових термічних напружень, а також досліджено вплив кінетичних умов кристалізації та кристалографічної орієнтації матричної фази на їх величину [140, 181, 199, 202, 203].

#### **6.1.2.1 Визначення величини внутрішніх залишкових термічних напружень методом рентгеноструктурного аналізу та моделюванням**

З метою оцінки величини внутрішніх напружень у спрямовано закристалізованих евтектичних сплавах систем  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  та  $\text{B}_4\text{C-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  було проведено їх обчислення за експериментальними даними рентгеноструктурного аналізу, а також моделюванням методами самоузгодженої моделі (СУМ) та Морі-Танака [9], з використанням літературних даних (табл. 6.1) [125] та експериментальних даних, отриманих при наноіндентуванні спрямовано армованих композитів систем  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  та  $\text{B}_4\text{C-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  (табл. 6.2) [204, 205]. Оцінка внутрішніх напружень проводилася для сплавів:  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ ,  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ ,  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$ ,  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ ,  $\text{B}_4\text{C-ZrB}_2$  і  $\text{B}_4\text{C-HfB}_2$  [140, 181, 199, 202, 203].

Аналіз отриманих результатів (табл. 6.3) показав, що для всіх композитів, крім  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$  характерні стискаючі макронапруження у матричній фазі і розтягуючі – у армуючій диборидній фазі. Також помітним є значно вищий рівень залишкових термічних напружень у спрямовано армованих композитів системи  $\text{B}_4\text{C-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ .

Таблиця 6.1 – Пружні властивості фазових складових спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  та  $\text{B}_4\text{C-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  [125]

Фаза	$\text{КТР}_{\perp}, 10^{-6}\text{K}^{-1}$	Коефіцієнт Пуассона, $\nu$	Модуль Юнга $E$ , ГПа
$\text{LaB}_6$	4,162	0,16	453,3
$\text{B}_4\text{C}$	5,290	0,17	542,81
$\text{TiB}_2$	7,195	0,11	690
$\text{ZrB}_2$	7,610	0,15	567,8
$\text{HfB}_2$	7,395	0,12	-

Таблиця 6.2 – Властивості монокристалічних фазових складових спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  та  $\text{B}_4\text{C-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  при наноконтактній взаємодії [204, 205]

Фаза	Твердість, ГПа	$E$ , ГПа	Модуль зсуву $G$ , ГПа
$\text{LaB}_6$	$28,9 \pm 0,8$	$409 \pm 7$	169
$\text{B}_4\text{C}$	$49,4 \pm 0,4$	$563 \pm 9$	-
$\text{TiB}_2$	$39,6 \pm 1,6$	$619 \pm 32$	259
$\text{ZrB}_2$	$27,1 \pm 1,5$	$564 \pm 14$	227
$\text{HfB}_2$	$33,7 \pm 2,0$	$602 \pm 18$	227

Таблиця 6.3 – Залишкові термічні напруження визначені методами моделювання та з експерименту

Матеріал	Фаза	СУМ $G_{\text{СУМ}^\perp}$ , МПа	Наноіндент СУМ $G_{\text{СУМ}^\perp\text{H}}$ , МПа	Морі-Танака $G_{\text{MT}^\perp}$ , МПа	Наноіндент Морі-Танака $G_{\text{MT}^\perp\text{H}}$ , МПа	Експеримент $G_e$ , МПа
LaB <sub>6</sub> -TiB <sub>2</sub>	LaB <sub>6</sub>	-217,37	-86,31	-405,71	-68,51	-440,86
	TiB <sub>2</sub>	484,39	566,26	213,86	564,69	302,36
LaB <sub>6</sub> -ZrB <sub>2</sub>	LaB <sub>6</sub>	-403,26	-138,97	-885,78	-220,93	-161,72
	ZrB <sub>2</sub>	335,43	468,86	240,97	345,59	58,38
LaB <sub>6</sub> -HfB <sub>2</sub>	LaB <sub>6</sub>	-	79,01	-	419,83	19,03
	HfB <sub>2</sub>	-	699,24	-	1114,21	10,12
B <sub>4</sub> C-TiB <sub>2</sub>	B <sub>4</sub> C	-226,31	687,34	-420,31	2179,02	-1087,47
	TiB <sub>2</sub>	267,26	1203,42	27,98	2810,05	339,3
B <sub>4</sub> C-ZrB <sub>2</sub>	B <sub>4</sub> C	-1243,75	-2228,51	-3127,12	-5966,88	-1477,23
	ZrB <sub>2</sub>	-698,35	-1682,77	-2634,69	-5356,92	1481,42
B <sub>4</sub> C-HfB <sub>2</sub>	B <sub>4</sub> C	-	-306,89	-	-702,75	-11623,3
	HfB <sub>2</sub>	-	212,45	-	-157,43	2361,69

Порівнюючи результати отримані з експериментальних досліджень і моделювання для композитів систем LaB<sub>6</sub>-Me<sup>IV</sup>B<sub>2</sub>, можна зробити висновок, що найбільш близькими є результати отримані розрахунками за методикою Морі-Танака (табл. 6.3). Так відхилення результатів отриманих з використанням літературних даних (табл. 6.1) для сплаву LaB<sub>6</sub>-TiB<sub>2</sub> становить 10 – 30 %. Таку поведінку можна пояснити тим, що дана методика, як було вказано у Розділі 1, є найбільш оптимальною для композитів з матричною структурою і включеннями у вигляді волокон [9].

Результати моделювання для композитів системи  $B_4C-Me^{IV}B_2$  (табл. 6.3) значно відрізняються по величині від експериментальних, що можна пояснити неточністю вихідних даних по пружних характеристиках і термічних властивостях фазових складових спрямовано закристалізованих сплавів, а також недосконалістю існуючих моделей та методик вимірювання.

Використання пружних властивостей визначених для фазових складових спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів  $LaB_6-Me^{IV}B_2$  та  $B_4C-Me^{IV}B_2$  при наноконтактній взаємодії (табл. 6.2) також значно не наблизили результати експерименту і моделювання (табл. 6.3) [204, 205].

#### **6.1.2.2 Вплив кінетичних умов кристалізації та кристалографічної орієнтації матричної фази на величину внутрішніх залишкових напружень**

В якості об'єкту для дослідження впливу кінетичних умов кристалізації та кристалографічної орієнтації матричної фази на величину внутрішніх залишкових напружень, були взяті спрямовано армовані композити  $LaB_6-TiB_2$  та  $LaB_6-HfB_2$  вирощені методом безтигельної зонної плавки неспечених порошкових пресовок [10].

Металографічний аналіз одержаних композитів показав (рис. 6.8), що кристали, вирощені у трьох кристалографічних напрямках ( $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  і  $\langle 111 \rangle$ ) з різними швидкостями кристалізації (2-6 мм/хв.), представляють собою матрицю з гексабориду лантану з регулярно розташованими по поперечному перетину кристалу волокнами із диборидів титану або гафнію, відповідно, які орієнтовані вздовж напрямку вирощування.

Методами кількісного металографічного аналізу мікроструктури одержаних спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів  $LaB_6-TiB_2$  та  $LaB_6-HfB_2$  встановлені залежності діаметра диборидних включень від швидкості кристалізації (рис. 6.9). Ці дані задовільно збігаються з отриманими раніше і описаними в роботах Лободи і Падерно [10, 37, 38, 41]. Відомо, що



зміна швидкості кристалізації дозволяє регулювати діаметр волокон, також відстань між ними у спрямовано закристалізованих евтектичних сплавах, що пряму впливає на їх фізико-механічні властивості. При підвищенні швидкості кристалізації, час, потрібний для дифузії в зоні розплаву зменшується. Це приводить зменшення шляху дифузії і, таким чином, до зменшення розмірів волокон і відстані між ними [10].

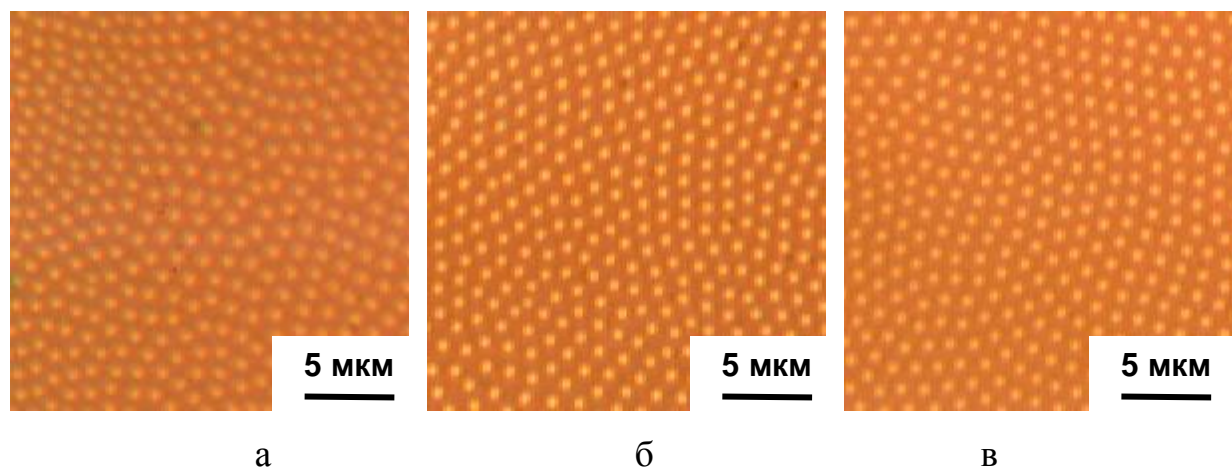


Рисунок 6.8 – Мікроструктура поперечного перерізу спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ , вирощеного при швидкості кристалізації 2 мм/хв. в кристалографічних напрямках матричної фази: а –  $\langle 100 \rangle$ ; б –  $\langle 110 \rangle$ ; в –  $\langle 111 \rangle$

З метою визначення макронапружень або напружень I роду у спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  та  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$  спочатку були проаналізовані їх рентгенівські дифрактограми (рис. 6.10, 6.11). Порівняння рентгенівських піків проводилося для рентгенограм зразків одержаних при різних швидкостях кристалізації (рис. 6.10) та з різною кристалографічною орієнтацією матричної фази (рис. 6.11).

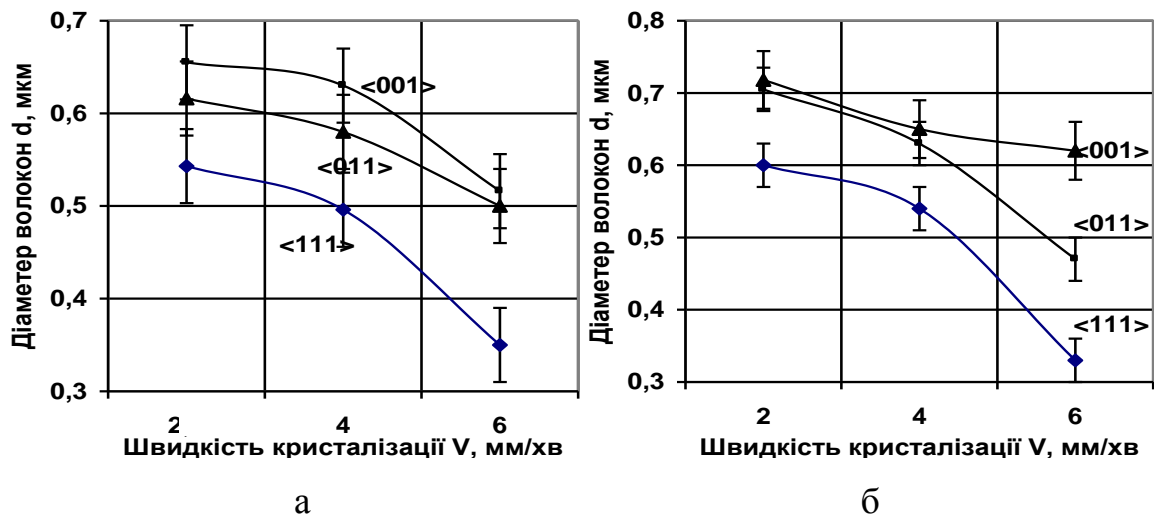


Рисунок 6.9 – Вплив швидкості кристалізації на середній діаметр диборидних волокон спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  (а) та  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$  (б)

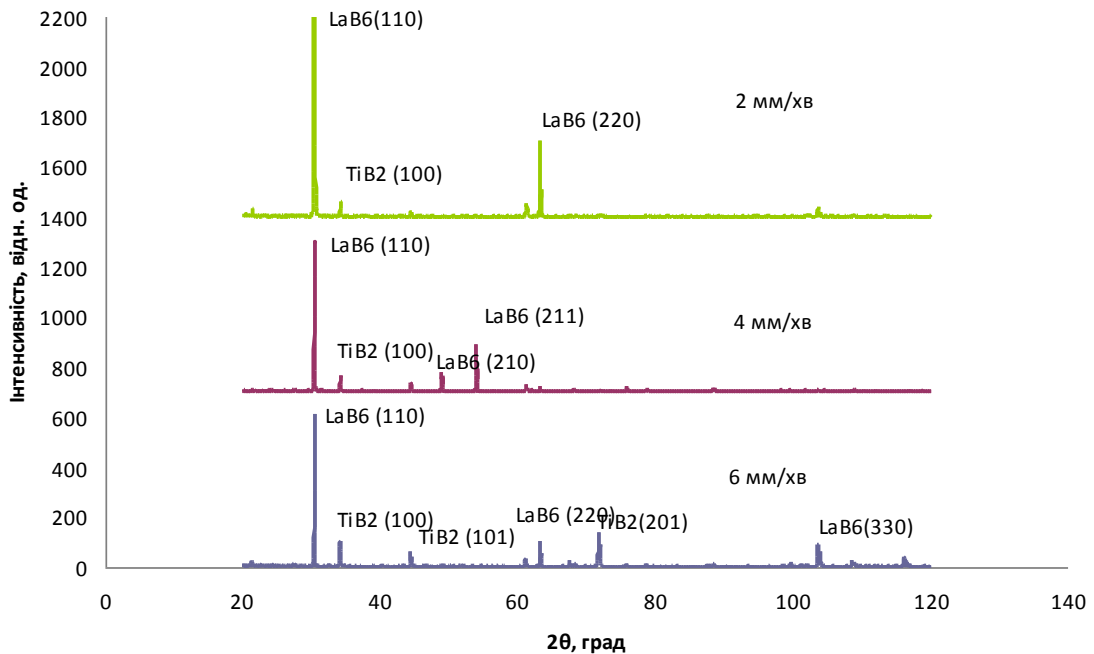


Рисунок 6.10 – Рентгенограми композиту  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  одержаного при різних швидкостях вирощування

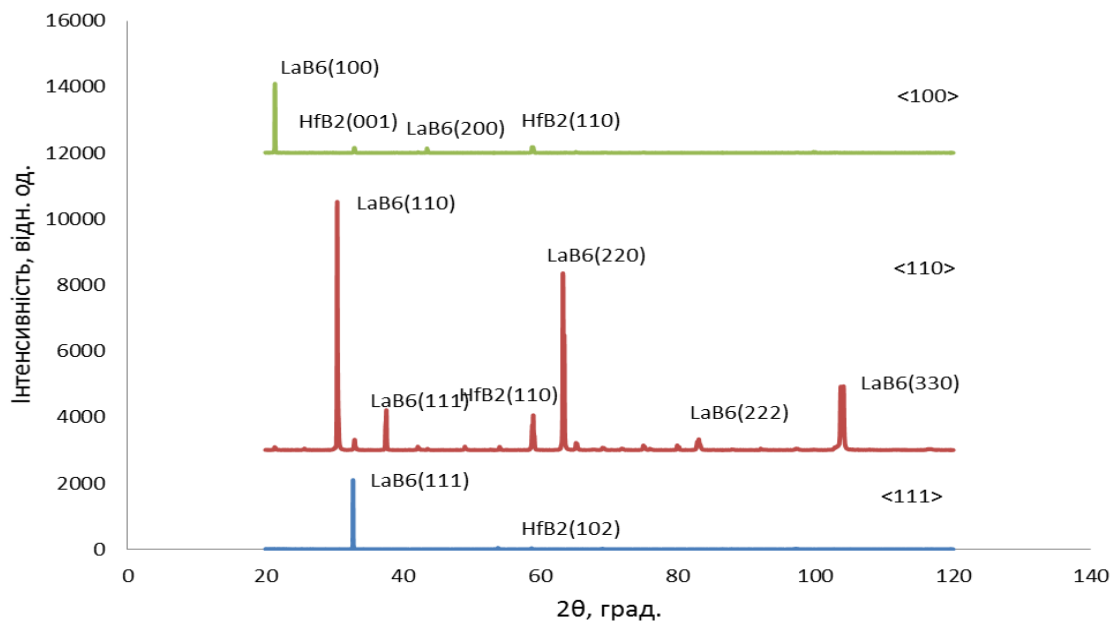
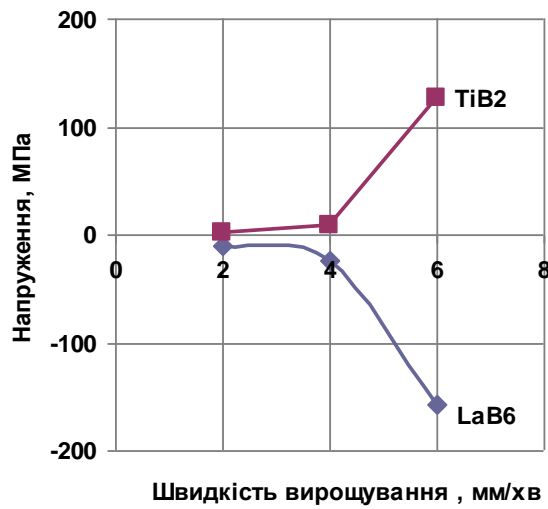


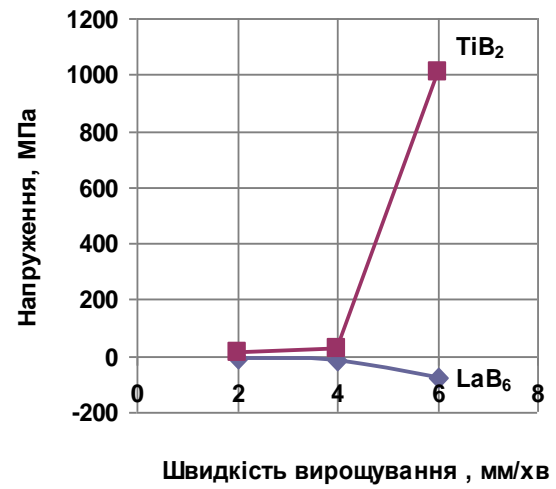
Рисунок 6.11 – Рентгенограми композитів LaB<sub>6</sub>-HfB<sub>2</sub> вирощених в різних кристалографічних напрямках

Застосовуючи програмне забезпечення до дифрактометра Rigaku Ultima IV (Японія) було експериментально оцінено величину пружних деформацій у фазових складових композиту, які лягли в основу розрахунків по визначенню залишкових внутрішніх напружень у одержаних спрямовано армованих композитах (рис. 6.12-6.15).

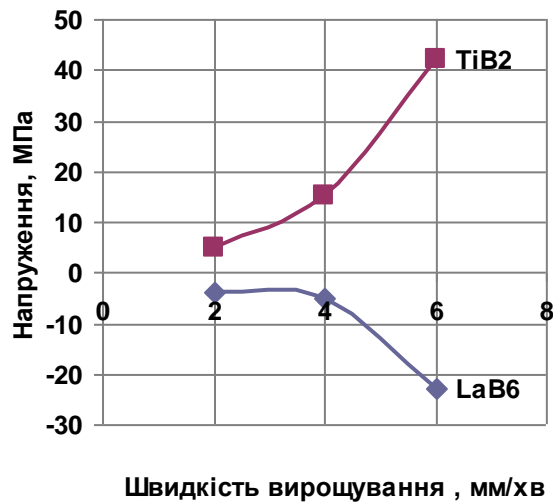
Результати досліджень показали, що для обох композитів характерною є наявність внутрішніх стискаючих напружень у матричній фазі гексабориду лантану і розтягуючих напружень у волокнах диборидів титану та гафнію, що задовільно співпадає з теоретичними даними, одержаними відповідно до співвідношення коефіцієнтів термічного розширення гексабориду лантану ( $6,4 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ ) та диборидів титану ( $7,6\text{-}8,6 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ ) та гафнію ( $6,3\text{-}7,6 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ ) [125]. Особливо чітко це проявляється для спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву LaB<sub>6</sub>-TiB<sub>2</sub> (рис. 6.12).



а

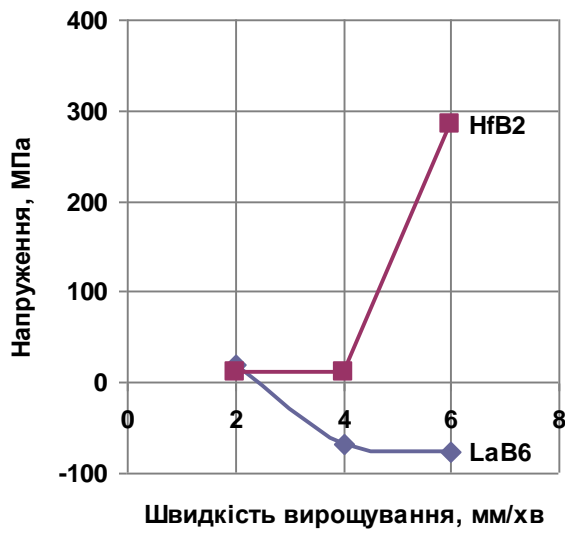


б

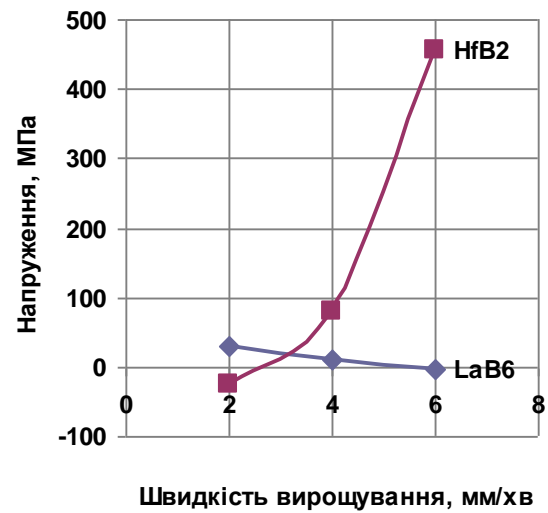


в

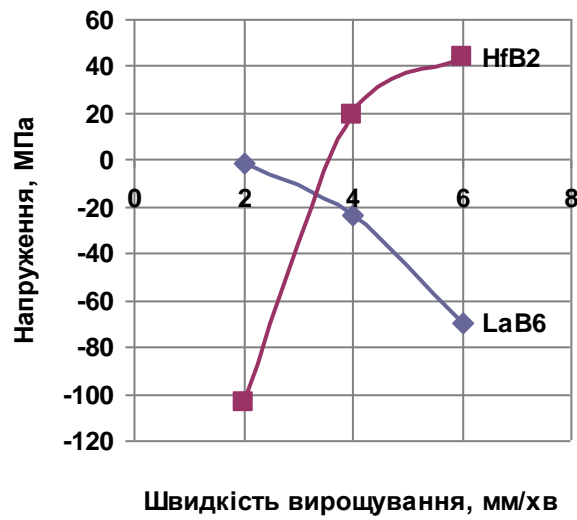
Рисунок 6.12 – Вплив швидкості кристалізації на внутрішні напруження у спрямовано закристалізованому евтектичному сплаві LaB<sub>6</sub>-TiB<sub>2</sub>, вирощеному в напрямках: а – <100>; б – <110>; в – <111>



а



б



в

Рисунок 6.13 – Вплив швидкості кристалізації на внутрішні напруження у спрямовано закристалізованому евтектичному сплаві  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$ , вирощеному в напрямках: а –  $\langle 100 \rangle$ ; б –  $\langle 110 \rangle$ ; в –  $\langle 111 \rangle$

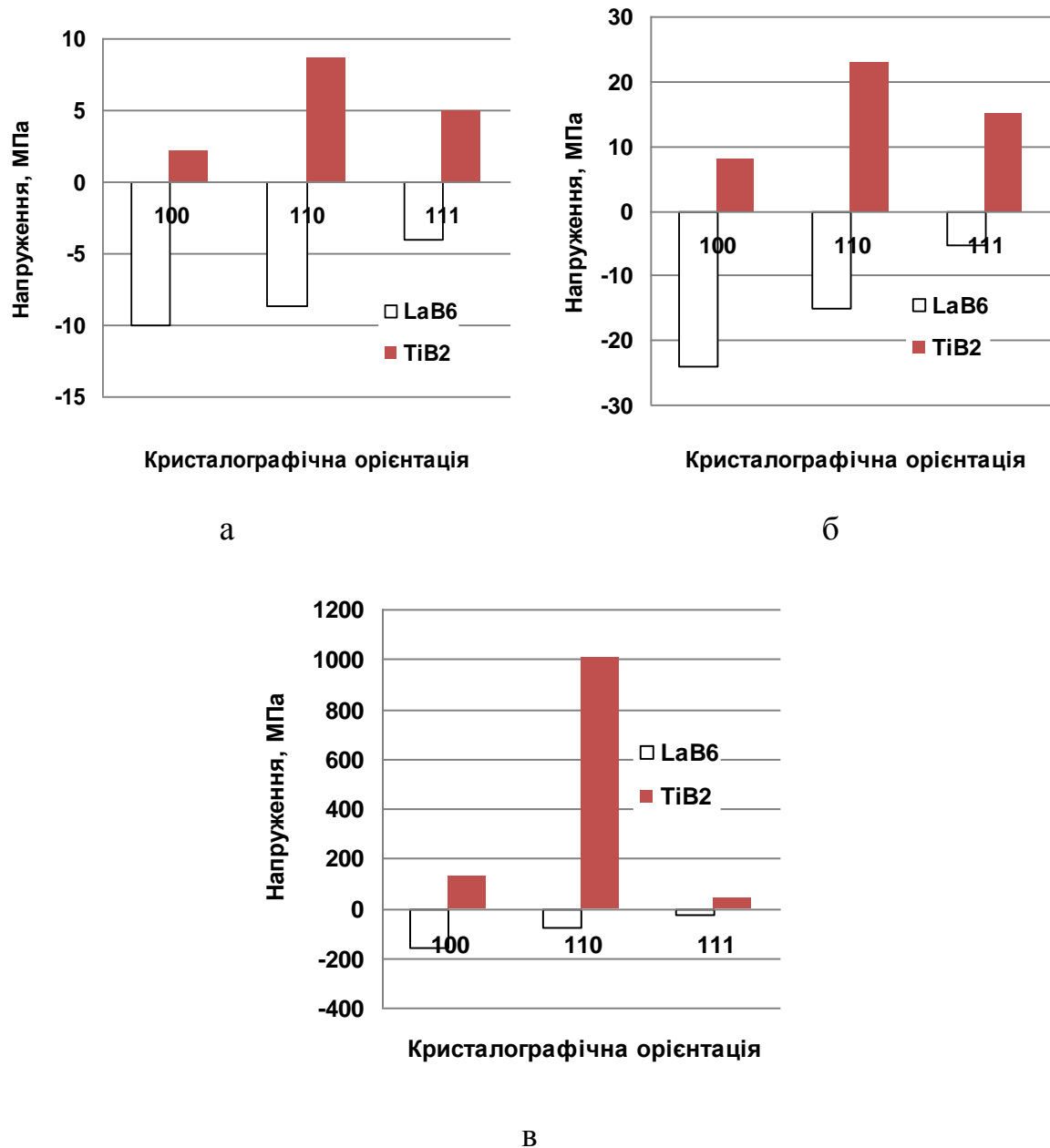


Рисунок 6.14 – Вплив кристалографічної орієнтації матричної фази на внутрішні напруження у спрямовано закристалізованому евтектичному сплаві  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ , вирощеному зі швидкістю: а – 2; б – 4; в – 6 мм/хв

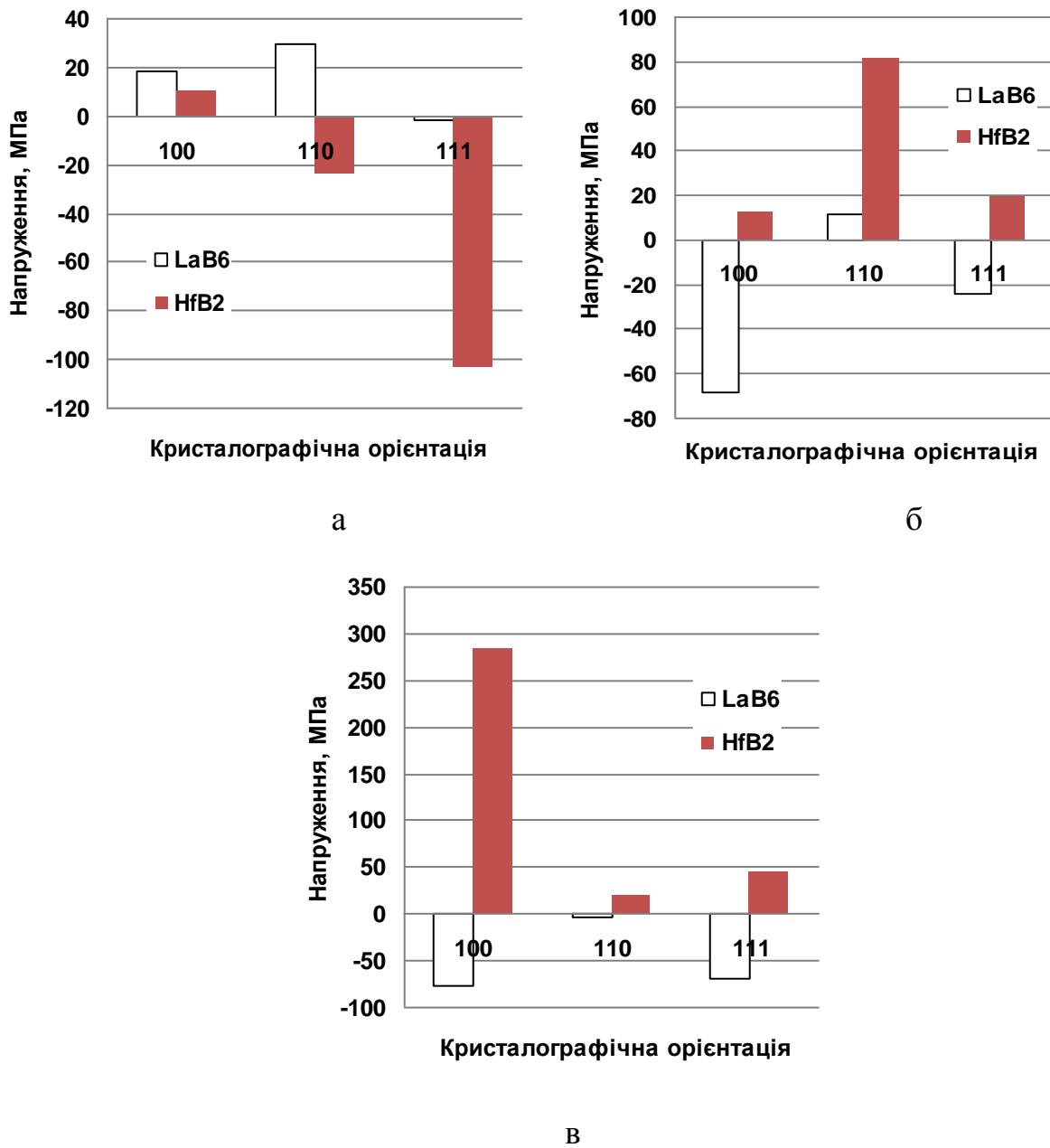


Рисунок 6.15 – Вплив кристалографічної орієнтації матричної фази на внутрішні напруження у спрямовано закристалізованому евтектичному сплаві LaB<sub>6</sub>-HfB<sub>2</sub>, вирощеному зі швидкістю: а – 2; б – 4; в – 6 мм/хв.



Для композитів  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$ , вирощених у всіх трьох кристалографічних напрямках при швидкості кристалізації 2 мм/хв. спостерігається протилежна картина, а саме, наявність внутрішніх стискаючих напружень у армуючій фазі та розтягуючих напружень у матричній фазі. Особливо це характерно для композита, вирощеного в напрямку  $\langle 111 \rangle$ . Така поведінка може бути спричинена близькістю значень та анізотропією коефіцієнтів термічного розширення і пружних констант гексабориду лантану та дибориду гафнію.

Проте збільшення швидкості вирощування для обох матеріалів приводить до підвищення значень напружень як в матричній так і у армуючій фазах незалежно від кристалографічної орієнтації у композиті (рис. 6.12, 6.13). Причому максимальні напруження у спрямовано армованому композиті  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  є дещо вищими ніж у  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$ , що можна пояснити більшою різницею коефіцієнтів термічного розширення у гексабориду лантану ( $6,4 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ ) і дибориду титану ( $7,6\text{-}8,6 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ ) ніж у дибориду гафнію ( $6,3\text{-}7,6 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ ) [125].

Також потрібно відмітити, що зі зменшенням розміру волокон і відстані між ними значно збільшується питома контактна поверхня розділу між фазами, що, в свою чергу, приводить до підвищення значень внутрішніх напружень у об'ємі фаз. Таким чином збільшення швидкості вирощування, що приводить до зменшення діаметра волокон (рис. 6.9), закономірно приводить і до підвищення величини внутрішніх напружень (рис. 6.12, 6.13).

З іншого боку збільшення швидкості вирощування обумовлює збільшення швидкості охолодження композиту від температури кристалізації до температури меншої за  $1000^\circ\text{C}$ , що негативно впливає на релаксаційні процеси і сприяє нарощуванню внутрішніх залишкових напружень, що генеруються завдяки різниці, а також анізотропії коефіцієнтів термічного розширення фазових складових композиційних матеріалів. Порівняння значень внутрішніх напружень у спрямовано закристалізованих евтектичних сплавах  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  та  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$ , вирощених у різних кристалографічних напрямках матричної фази, показало, що для сплаву  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  характерним є зменшення напружень у матричній фазі у ряду:  $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$  (рис. 6.14). При

цьому у армуючій фазі спостерігається збільшення напружень у ряду  $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$ . Така поведінка очевидно пов'язана з анізотропією коефіцієнта термічного розширення у гексабориду лантану.

Для спрямовано армованих композитів  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$  характерним є зменшення напружень у матричній фазі у ряду:  $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$ , крім вирощених зі швидкістю 2 мм/хв. (рис. 6.15). При цьому у армуючій фазі спостерігається більш складна і неоднорідна картина, що може бути пов'язано як зі структурною неоднорідністю, так і зі збільшенням розорієнтації волокон дибориду гафнію з підвищенням швидкості вирощування.

Аналіз залежності залишкових напружень у спрямовано закристалізованих евтектичних сплавах  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  та  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$  від кристалографічної орієнтації матричної фази показує, що внутрішні напруження для композитів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  вирощених у напрямку  $\langle 111 \rangle$  мають найбільш сприятливі значення для підвищення механічних властивостей: матриця знаходиться у стисненому стані, волокна в розтягнутому, а значення напружень є достатніми для створення перешкод на шляху тріщин, але при цьому достатньо низькими (до 40 МПа) для створення додаткових концентраторів напружень. Таким чином, це підтверджує раніше отримані дані, які показали, що найбільшою міцністю серед спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  володіє сплав  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  вирощений у напрямку  $\langle 111 \rangle$  матричної фази. При цьому евтектичний сплав системи  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$  володіє найнижчою міцністю серед сплавів системи  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ , що вірогідно також може бути пов'язано зі співвідношеннями значень внутрішніх напружень у матричній та армуючій фазах композиту.

Аналіз літературних даних по спрямовано закристалізованих евтектичних сплавах показує, що форма фронту кристалізації значно впливає на властивості таких матеріалів, причому найвищі властивості вдається отримати саме при досягненні плоского фронту кристалізації [2, 9]. Очевидно, що форма фронту кристалізації в значній мірі буде впливати на напружено-деформований стан композитів. Так у випадку вирощування спрямовано закристалізованого

евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ , у всьому досліджуваному діапазоні швидкостей вирощування і для всіх орієнтацій матричної фази залишкові напруження в матричній і армуючій фазі формуються різного знаку (рис. 6.12, 6.16 а), що може свідчити про формування плоского фронту кристалізації під час процесу вирощування. Інша поведінка спостерігається для спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$  (рис. 6.13, 6.16 б) – в матричній і в армуючій фазах при малих швидкостях вирощування формуються напруження одного знаку, що може вказувати на наявність додаткових чинників на формування напружено-деформованого стану, а саме, формування випуклого в розплав фронту кристалізації під час процесу вирощування. Причиною такої поведінки може бути більша питома вага розплаву  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$  в порівнянні з  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ , що може істотно впливати розподіл сил поверхневого натягу у розплаві і, як наслідок, на форму фронту кристалізації під час вертикальної безтигельної зонної плавки.

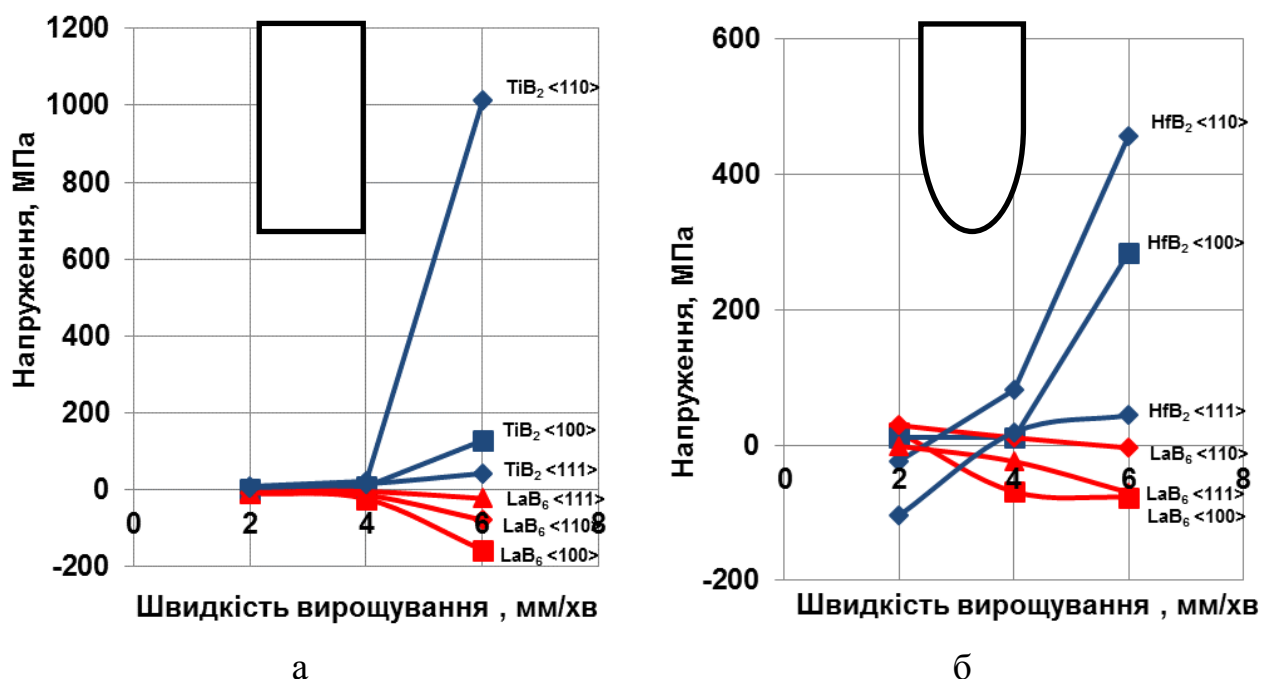


Рисунок 6.16 – Вплив швидкості кристалізації та кристалографічної орієнтації матричної фази на величину внутрішніх напружень у фазових складових спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  (а) і  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$  (б)

Відповідно, композити з напруженнями одного знаку мають більш низьку міцність, яка співвимірна з міцністю матричної фази в монокристалічному стані, що підтверджується літературними даними [10, 41], де показано, що спрямовано закристалізований евтектичний сплав  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$  має міцність нижчу ніж сплави  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  та  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ .

В роботі [206] показано, що відпал при температурах 1000-1600 °C спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  приводить до збільшення механічних властивостей композиту на величину пропорційну величині, на яку зменшуються залишкові напруження в матричній та армуючій фазі, обумовлені макронапруженнями в кристалі.

З метою зниження рівня залишкових напружень у спрямовано закристалізованому евтектичному сплаві  $\text{V}_4\text{C-TiB}_2$ , було проведено його термообробку при 1400 °C у середовищі вакууму [203].

Дослідження методом раманівської спектроскопії показали (рис. 6.17), що експериментально визначені хвильові числа рефлексів карбиду бору у зразку без термообробки були зміщені вправо, порівняно з вільним від напружень  $\text{V}_4\text{C}$ , що має основні рефлекси із хвильовими числами 481 і 534  $\text{cm}^{-1}$  [207], і мають середні значення 488 і 538  $\text{cm}^{-1}$ . У термообробленому при 1400 °C зразку спостерігається зміщення рефлексів до значень 484 і 534  $\text{cm}^{-1}$ , що показує зниження рівня напружень і наближення матричної фази спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{V}_4\text{C-TiB}_2$  до ненапруженого стану.

Таким чином, можна стверджувати, що термічна обробка високотемпературної боридної кераміки сприяє зниженню рівня внутрішніх термічних напружень і, в перспективі, може підвищувати її механічні характеристики, за рахунок створення більш однорідного напружено-деформованого стану у керамічних композитах.

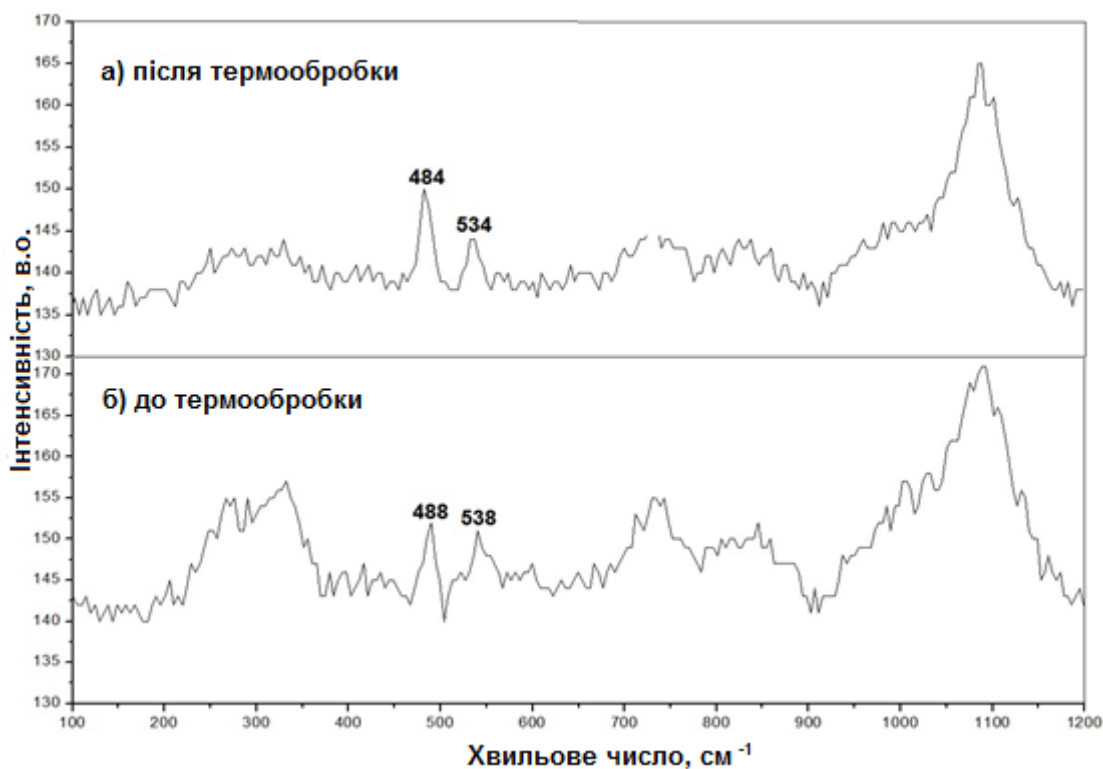


Рисунок 6.17 – Раманівські спектри для  $V_4C$  у спрямовано закристалізованому евтектичному сплаві  $V_4C-TiB_2$ : а) після термообробки; б) перед термообробкою при  $1400\text{ }^{\circ}C$

### 6.1.3 Аналіз механізмів зміцнення при підвищених температурах

Для порівняльного аналізу механізмів зміцнення керамічних композитів, які працюють в широкому інтервалі температур, було проведено дослідження міцності на згин спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи  $LaB_6-Me^{IV}B_2$  ( $Me^{IV}$  - Ti, Zr і Hf) в інтервалі температур  $20-1600\text{ }^{\circ}C$  (рис. 6.18 - 6.20). Вони показали, що максимальна міцність при кімнатній температурі спостерігається для композитів вирощених у напрямку  $\langle 111 \rangle$ , а мінімальна – у напрямку  $\langle 100 \rangle$  (рис. 6.18, 6.19). Мінімальна міцність зразків, вирощених у напрямку  $\langle 100 \rangle$  задовільно пояснюється мінімальною крихкою міцністю площин типу (100) у ОЦК кристалах, до яких відноситься матрична фаза гексабориду лантану [127]. Максимальну ж міцність композитів, вирощених у

напрямку  $\langle 111 \rangle$ , можна пояснити тим, що площина типу (100) матричної фази знаходиться під максимально можливим кутом  $45^\circ$  до напрямку навантаження.

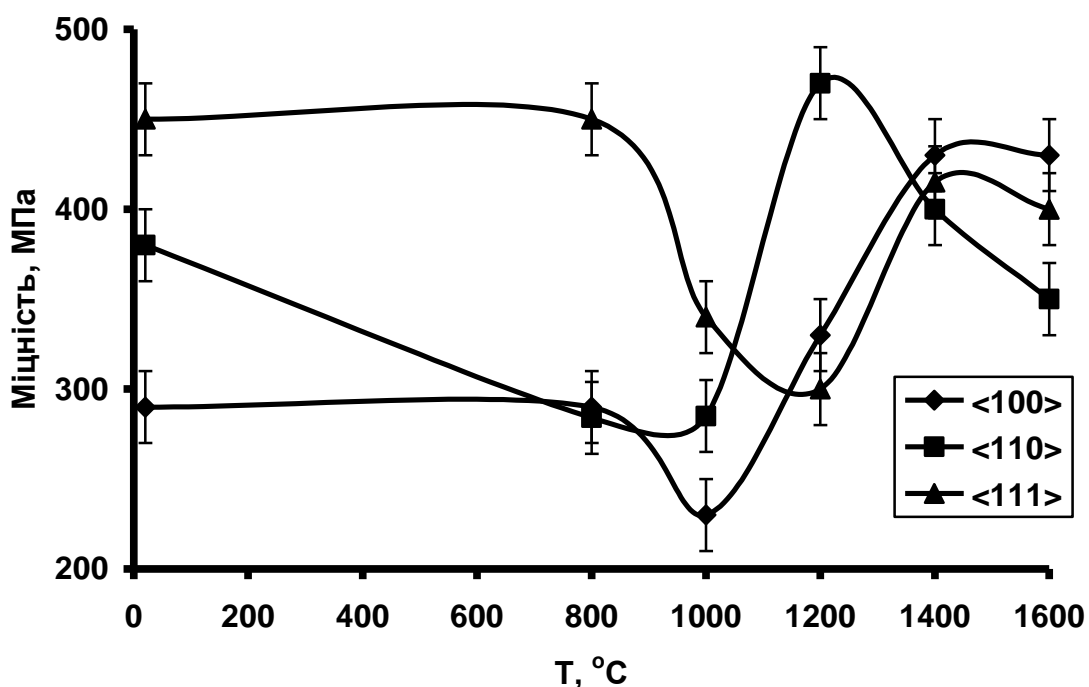


Рисунок 6.18 – Температурна залежність міцності на згин спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$

Фрактографічними дослідженнями поверхні зломів при невеликих збільшеннях встановлено (рис. 6.21, 6.22), що зі зростанням температури рельєфність і кількість глибоких виступів та впадин на поверхні руйнування зменшується. Зломи стають більш гладенькими і однорідними. Це може свідчити про те, що при підвищених температурах в матеріалі не відбувається відхилення тріщини при зіткненні з волокнами, а волокна або висмикуються, або руйнуються в площині розповсюдження магістральної тріщини.

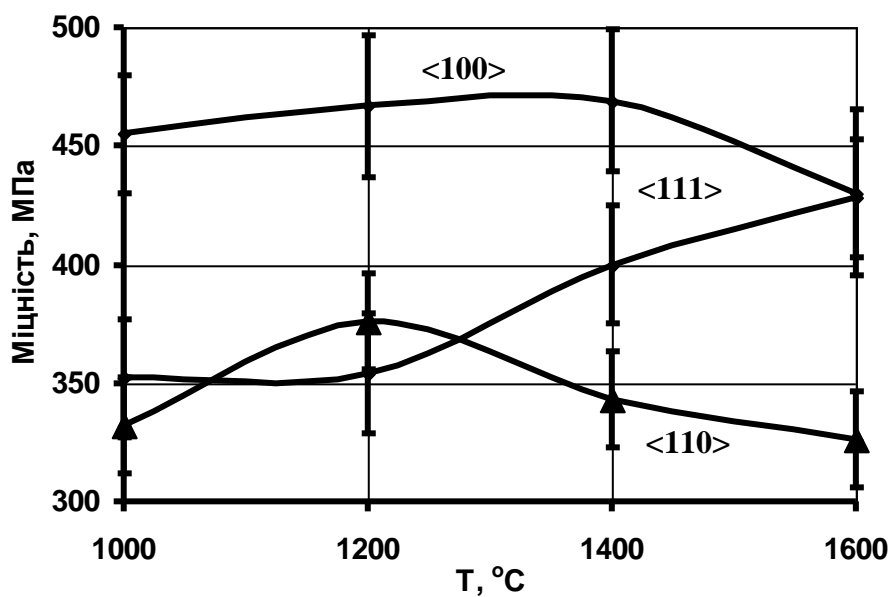


Рисунок 6.19 - Температурна залежність міцності на згин спрямовано армованого композиту  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$

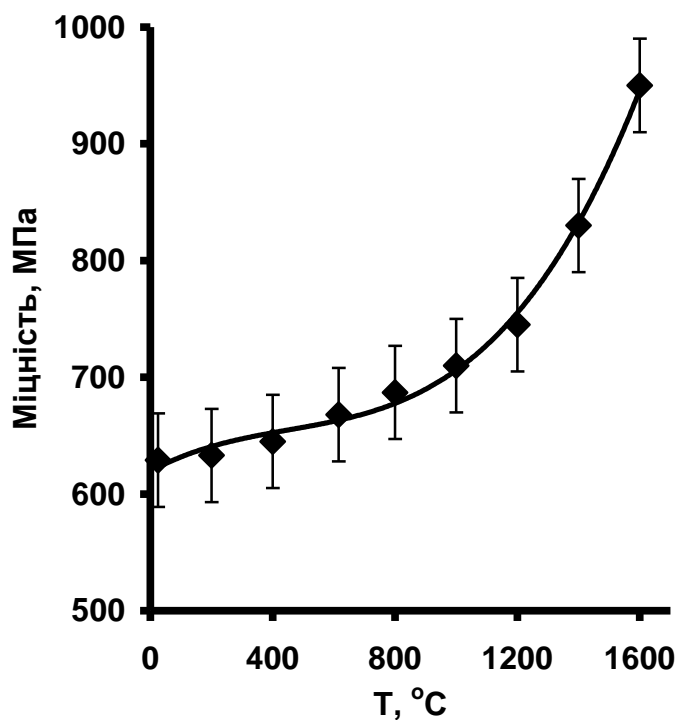


Рисунок 6.20 - Температурна залежність міцності на згин спрямовано армованого композиту  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ , вирощеного в кристалографічному напрямку  $\langle 100 \rangle$



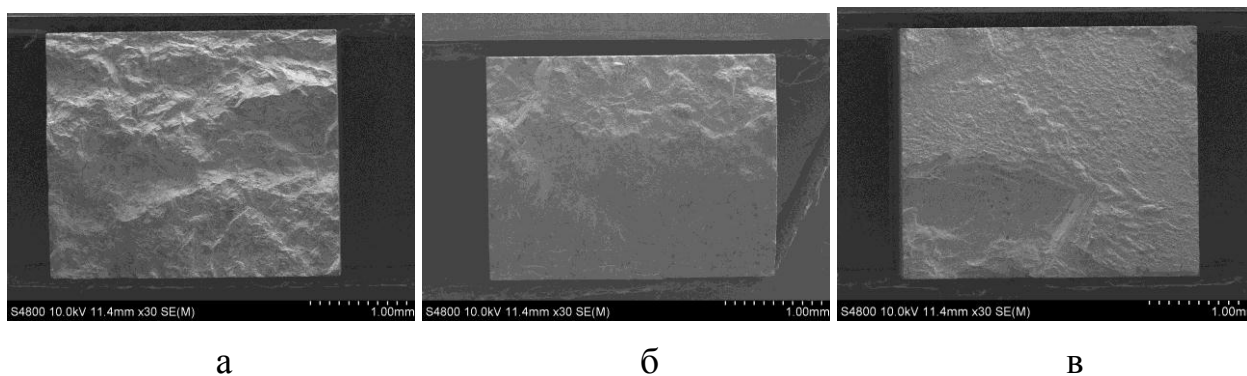
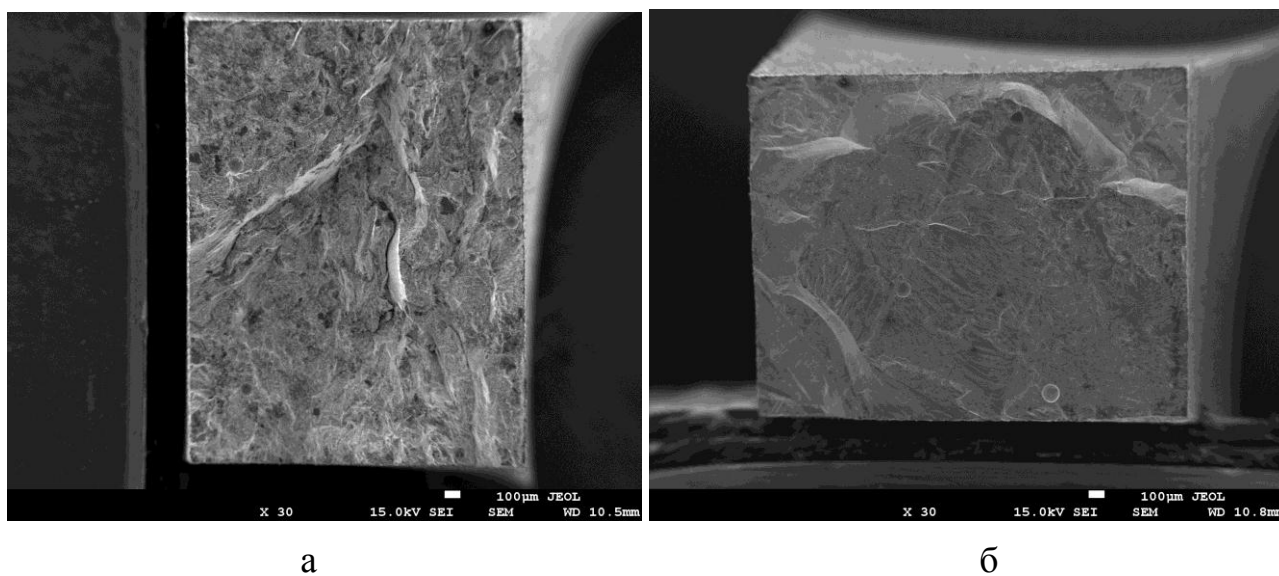


Рисунок 6.21 - Макроструктура зломів спрямовано армованого композиту  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  вирощеного в напрямку  $\langle 100 \rangle$  після випробувань при температурах: а – 20 °С, б – 1400 °С та в – 1600 °С

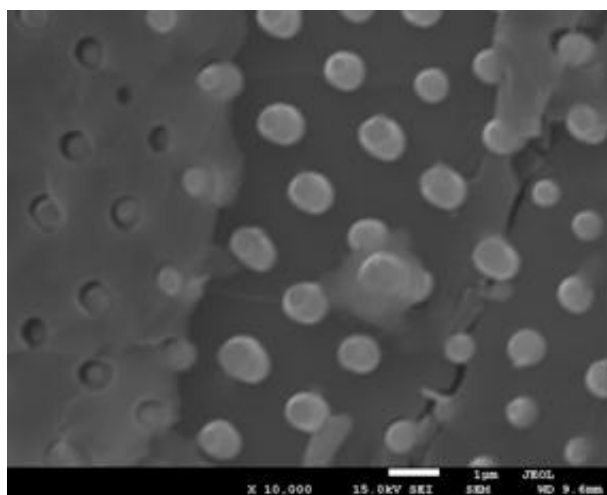


а - 20 °С, б - 1600 °С

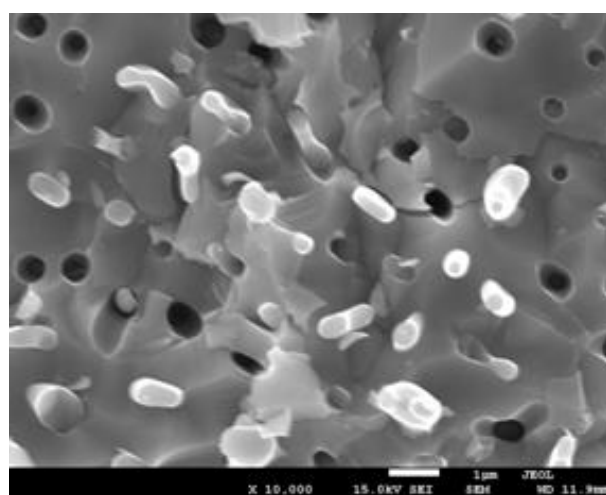
Рисунок 6.22 – Макроструктура зламів спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$ , зруйнованих при різних температурах

При більших збільшеннях виявлено, що тріщини під час руйнування композиту при кімнатній температурі зупиняються на границі розподілу матриця–включення (рис. 6.23 (а, б), 6.24 (а, б), 6.25 (а, б)) і для подальшого руйнування спрямовано армованого композиту необхідним є або руйнування

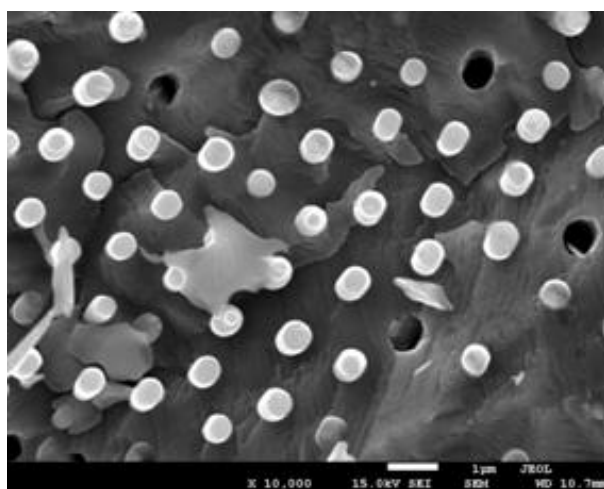
волокна, або його огинання, що сприяє збільшенню енергії руйнування та міцності зразка в цілому. Це в черговий раз підтверджує, що при температурах близьких до температури навколишнього середовища найбільший вклад у міцність спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  вносить механізм розгалуження тріщин.



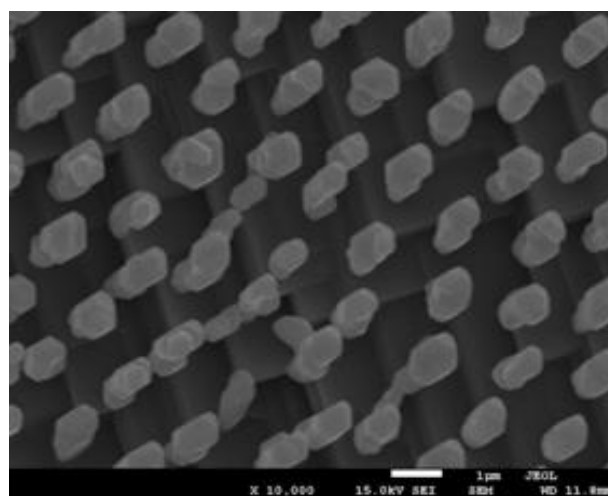
а



б



в



г

Рисунок 6.23 – Мікроструктура поверхні зломів спрямовано армованого композиту  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  вирощеного в напрямку  $\langle 100 \rangle$  після випробувань при температурах: а – 20 °С, б – 1000 °С, в – 1400 °С та г – 1600 °С

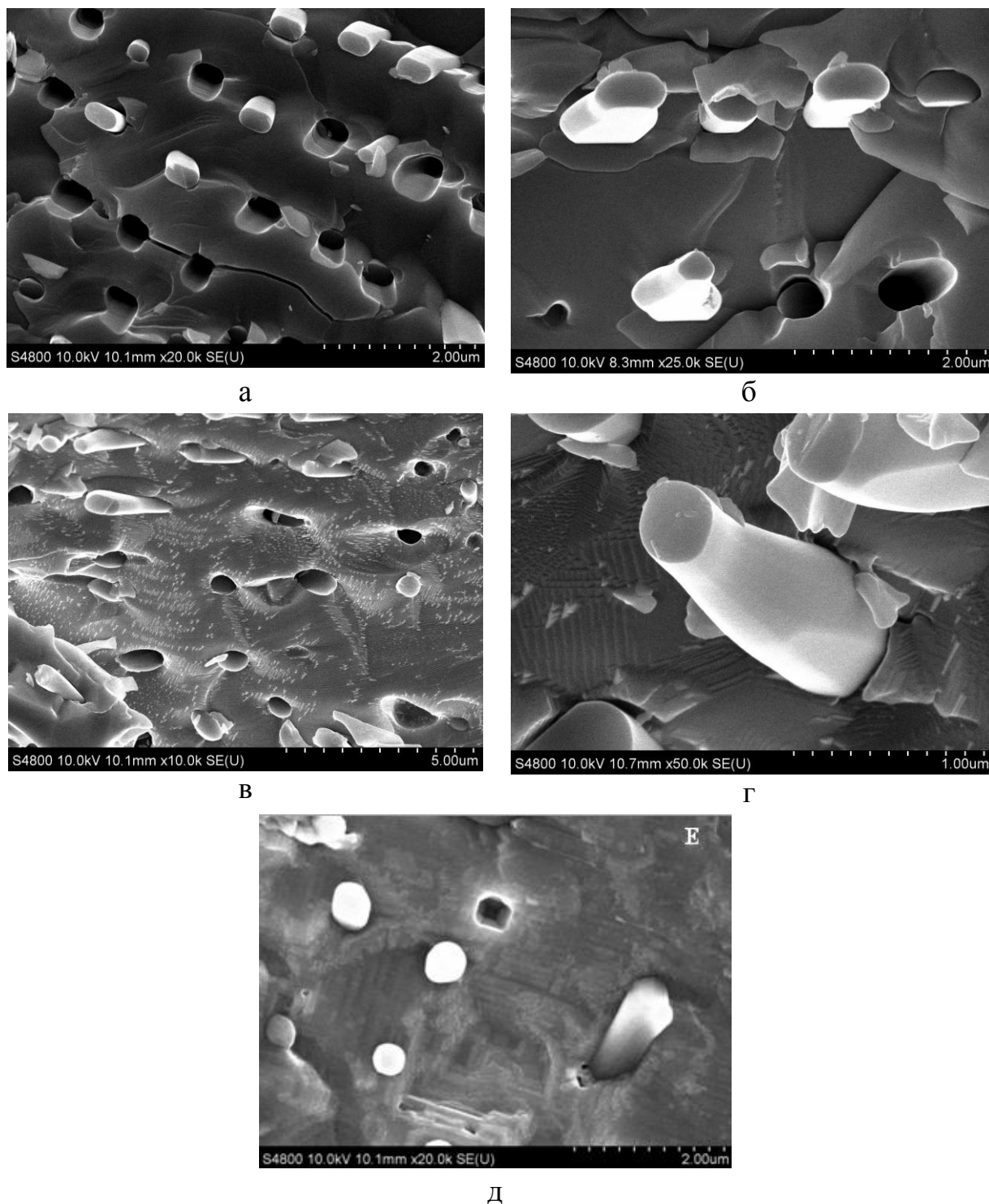
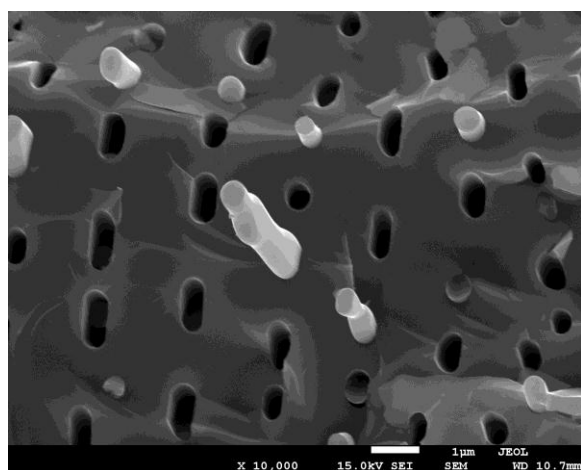


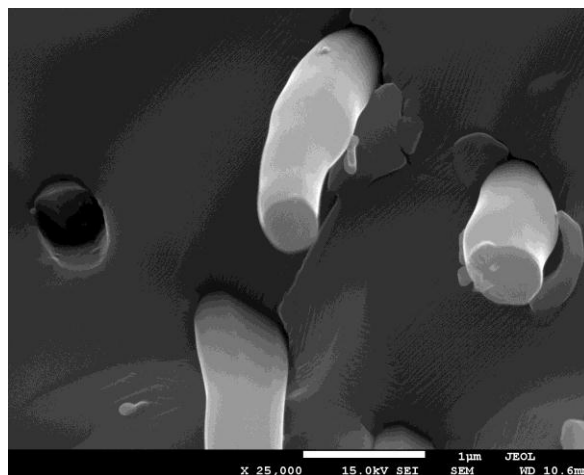
Рисунок 6.24 - Вплив температури на мікроструктуру поверхні злому композиту  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ , вирощеного в напрямку  $\langle 100 \rangle$ : а –  $T=1000\text{ }^\circ\text{C}$ ; б –  $T=1200\text{ }^\circ\text{C}$ ; в –  $T=1400\text{ }^\circ\text{C}$ ; г –  $T=1400\text{ }^\circ\text{C}$ , д –  $T=1600\text{ }^\circ\text{C}$

При підвищенні температури випробувань спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  до температур  $1000\text{-}1200\text{ }^\circ\text{C}$

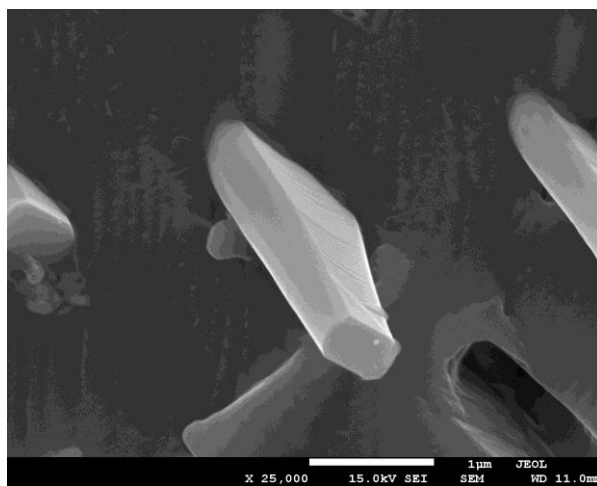
спостерігається зниження рівня міцності, що можна пояснити зниженням з підвищенням температури величини внутрішніх стискаючих напружень, що були викликані відмінністю коефіцієнтів термічного розширення матриці з гексабориду лантану та волокон дибориду відповідного перехідного металу (рис. 6.18).



а



б



в

Рисунок 6.25 – Мікроструктура зламів спрямовано закристилізованих евтектичних сплавів  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$ , зруйнованих при температурах: а - 1000 °C, б - 1400 °C, с - 1600 °C

Як наслідок, механізми зміцнення, що працювали при кімнатних температурах, зменшують свій вклад у величину міцності композитів в цілому. При цьому фрактографічні дослідження показують, що при підвищенні температури випробувань частіше починає спостерігатися явище висмикування волокон з матриці і зміна характеру мікроструктури зломів (рис. 6.23 - 6.25).

Реалізація механізму висмикування волокон диборидів перехідних металів з гексаборидної матриці визначається міцністю і досконалістю зв'язку на міжфазній поверхні «волокно-матриця». Тому важливим є визначення напружено-деформованого стану кожної фази під час випробувань. Згідно з роботою [27] коефіцієнт термічного розширення гексабориду лантану ( $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) більший за коефіцієнти термічного розширення диборидів титану, цирконію та гафнію. Тому в процесі вирощування та наступного охолодження композитів в матриці із гексабориду лантану виникають внутрішні напруження розтягування, а в диборидних волокнах – стискання. При нагріванні композиту під час випробування на міцність поступово проходить зняття внутрішніх напружень в матричній і армуючих фазах, і тому висмикування волокон спостерігається частіше на поверхнях зламів (рис. 6.23 - 6.25). При цьому міцність композиту повинна зменшуватись за рахунок зменшення опору процесу розповсюдження тріщини внаслідок більш легкого висмикування волокон. Проте, експериментально виявлено зростання міцності спрямовано армованих композитів під час випробувань при температурах вищих за  $1000^\circ\text{C}$  (рис. 6.18 - 6.20).

За даними механічних випробувань спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  в температурному інтервалі  $1000\text{-}1600^\circ\text{C}$ , максимальна міцність спостерігається для композиту з матрицею вирощеною в напрямку  $\langle 100 \rangle$  (470 МПа) (рис. 6.19), а мінімальна – для композиту, матриця якого вирощеного в напрямку  $\langle 110 \rangle$  (350 МПа). Незалежно від орієнтації при температурах вищих за  $1400^\circ\text{C}$  міцність композитів починає зменшуватись. Причому температура перегину кривої



міцності найнижча для композитів з орієнтацією матриці  $\langle 110 \rangle$  і найвища з орієнтацією матриці  $\langle 100 \rangle$ .

Подібна механічна поведінка спостерігається і при випробуваннях спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$  (рис. 6.18). Так максимальні значення міцності спостерігаються для композиту  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$  з матрицею, вирощеною в напрямку  $\langle 110 \rangle$ , (470 МПа) при 1200 °С і при 1600 °С для композиту, вирощеною в напрямку  $\langle 100 \rangle$  (430 МПа). Мінімальні при 1600 °С – для композиту, вирощеного в напрямку  $\langle 110 \rangle$  (350 МПа). Також помічено зниження міцності зразків, вирощених у напрямках  $\langle 110 \rangle$  та  $\langle 111 \rangle$ , при температурах, вищих за 1400 °С та 1600 °С, відповідно.

Найвищі значення високотемпературної міцності на згин показав спрямовано закристалізований евтектичний сплав системи  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  з матрицею вирощеною в напрямку  $\langle 100 \rangle$  (рис. 6.20). Так показано, що його міцність монотонно зростає з підвищенням температури і досягає 957 МПа при температурі 1600 °С.

Методами структурного аналізу за допомогою скануючої та трансмісійної електронної мікроскопії було показано, що міцність спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  збільшує свої значення завдяки підвищенню пластичності фазових складових – диборидів перехідних металів та гексабориду лантану, що дає можливість поступового переходу з крихкого на в'язкий механізм руйнування.

Підвищення пластичності матриці та волокон можна простежити завдяки дослідженню мікроструктури зломів зразків композитів випробуваних при різних температурах (рис. 6.23 - 6.25), а також по кривих навантаження (рис. 6.26, 6.27).

Дослідження мікроструктури зломів зразків випробуваних при кімнатній температурі показали, що у монокристалічних волокнах дибориду цирконію, хоч і в поодиноких випадках, але спостерігається пластична деформація, яка проявляється в утворенні шийки на циліндричній поверхні волокна (рис. 6.28 а), а також у висмикуванні поодиноких волокон з матриці (рис. 6.23 а, 6.28 а).

Слад зазначити, що основний об'єм зразка показує чисто крихкий характер руйнування зразків. Це підтверджує і вигляд кривої навантаження для зразків випробуваних при температурі 20 °С (рис. 6.26).

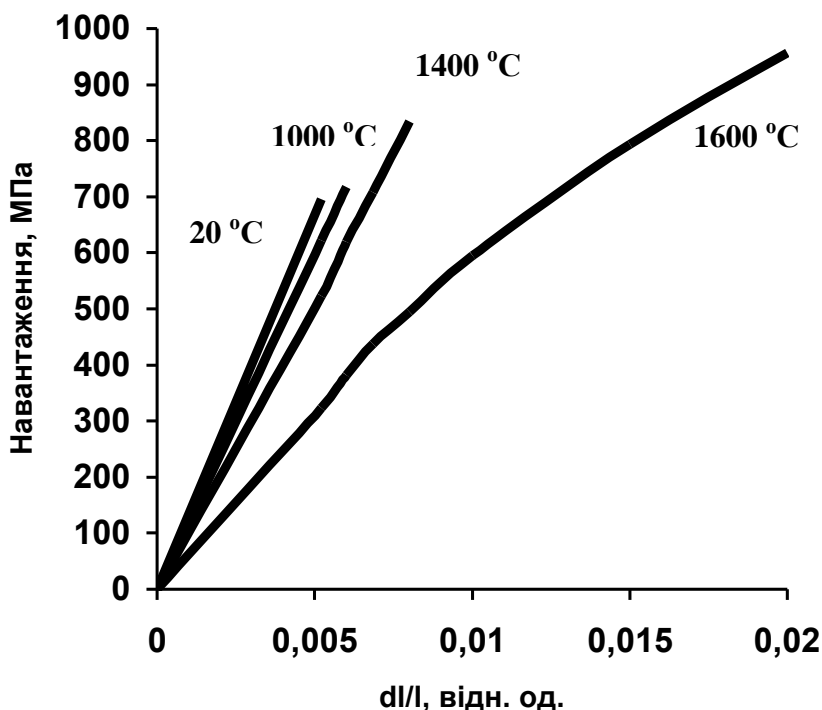
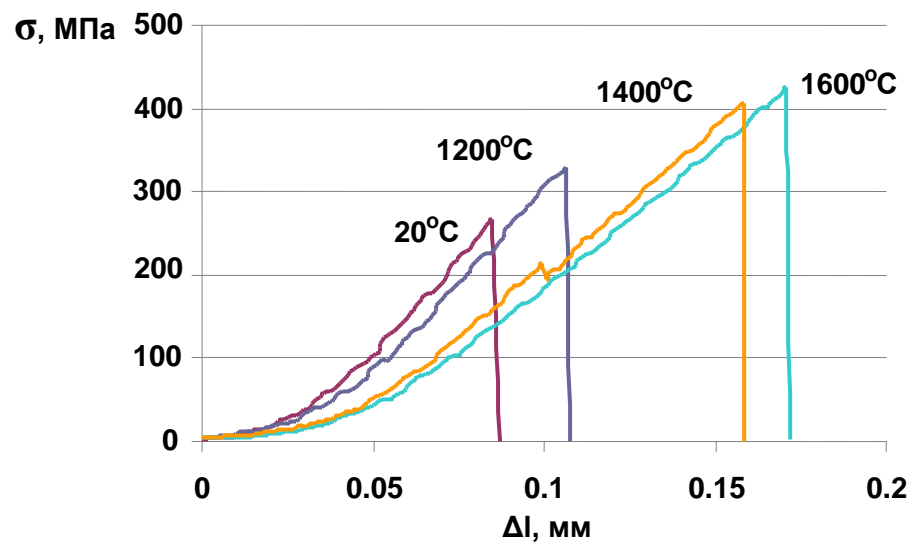


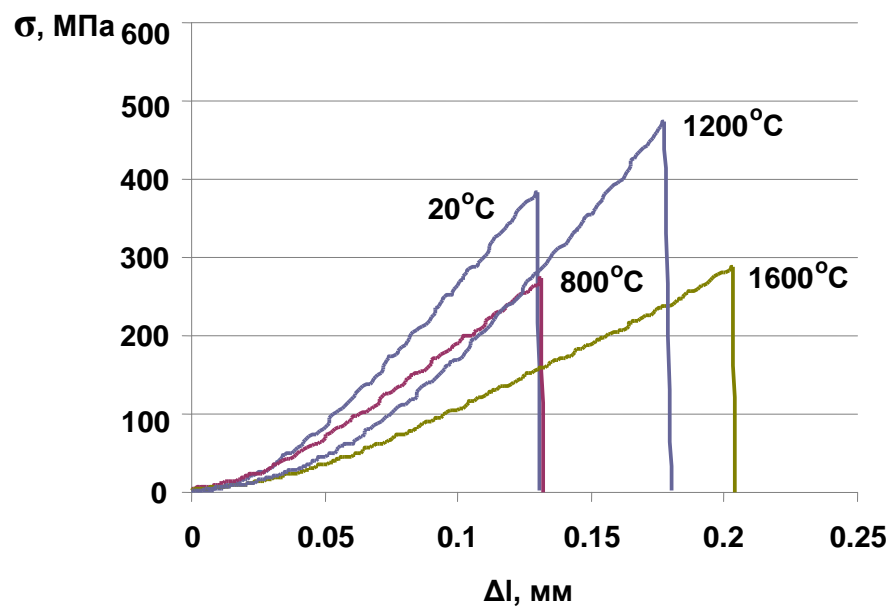
Рисунок 6.26 - Вигляд кривих навантаження при випробуванні на згин спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  в інтервалі температур 20 - 1600 °С

З підвищенням температури випробувань до 1000 °С кількість пластично деформованих волокон диборидів перехідних металів, з характерними шийками на циліндричній поверхні, а також кількість пустот у матричній фазі, що залишилися після висмикування волокон на зломах, значно збільшується (рис. 6.23 – 6.25). Вигляд кривих навантаження при цьому також характерний для крихкого руйнування зразків (рис. 6.26, 6.27).



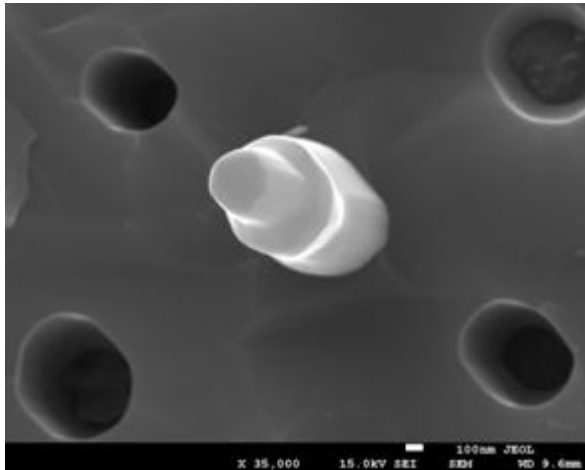


а

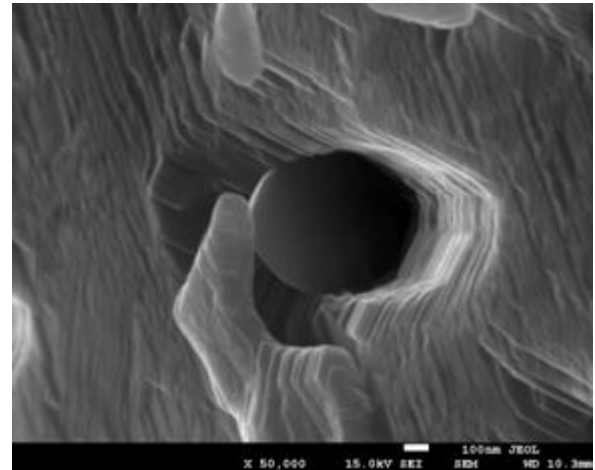


б

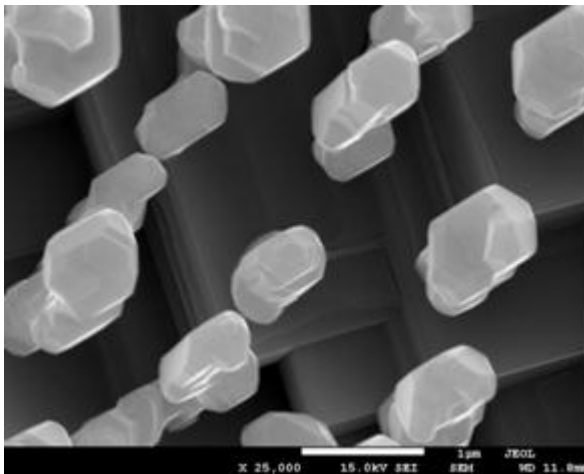
Рисунок 6.27 – Діаграми навантаження спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$ , вирощених у напрямку  $\langle 100 \rangle$  (а) та  $\langle 110 \rangle$  (б), зруйнованих при температурах 20-1600 °C



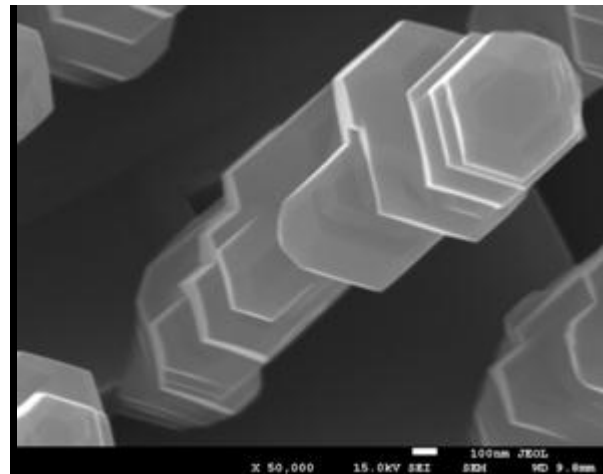
а



б



в



г

а - 20 °С, б - 1400 °С, в, г - 1600 °С

Рисунок 6.28 - Мікроструктури зломів спрямовано закристалізованого композиту  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ , після випробування на згин при різних температурах

При збільшенні температури випробувань до 1400 °С на поверхні матричної фази композиту починає спостерігатися утворення сходинок та ямок на поверхні руйнування (рис. 6.23 в, 6.24 в, г), симетрія розташування яких відповідає симетрії розташування в просторі систем найбільш легкого проковзування дислокацій, площин (011) та напрямків  $\langle 001 \rangle$  кристалічної ґратки гексабориду лантану. Площини проковзування виходять і на бокову поверхню каналів, що утворились внаслідок висмикування та руйнування

волокон (рис. 6.28 б). Це свідчить про співпадіння напрямків і площин проковзування в матричній і армуючій фазі композиту, що забезпечує їх взаємопогоджене пластичне деформування в процесі навантаження. При цьому, криві навантаження і для цього випадку характерні для крихкого руйнування (рис. 6.26, 6.27).

Після проведення випробувань на згин спрямовано закристалізованого композиту  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  при температурі 1600 °С на мікроструктурах зломів спостерігається інтенсивна пластична деформація матричної фази  $\text{LaB}_6$  та армуючих волокон  $\text{ZrB}_2$  (рис. 6.23 г, 6.28 в, г). Причому, на відміну від випробувань при нижчих температурах, не зафіксовано жодного випадку висмикування волокон з матриці (рис. 6.23 г), що свідчить про підвищення сил зв'язку між матрицею та волокнами і пояснює підвищення міцності зразків при цій температурі (рис. 6.20). Очевидно, що висмикування волокон не спостерігається, бо напруження необхідні для пластичного деформування волокон менші за зусилля, необхідні для подолання сил тертя між матрицею і волокном. Також на мікроструктурі (6.28 г) чітко спостерігається, що волокно дибориду цирконію пластично деформується по механізму зсуву по базисній площині (0001) ГЦУ ґратки, яка являється найбільш щільноупакованою.

Пластична деформація матричної фази при 1600 °С виражається у тому, що вся її поверхня покрита дислокаційними сходянками правильної прямокутної форми, які відповідають площині (110) об'ємноцентрованої кубічної кристалічної ґратки гексабориду лантану у напрямку  $\langle 100 \rangle$ , що свідчить про інтенсивне проходження дислокацій по системах найбільш легкого проковзування (рис. 6.23 г, 6.24 д, 6.25 в, 6.28 в). Причому на макрорівні, при невеликих збільшеннях, зміна форми зразків, випробуваних при 1600 °С, не спостерігається, тому в даному випадку можна говорити тільки про мікропластичну деформацію в матриці, яка сприяє релаксації внутрішніх мікронапружень викликаних наявністю дислокацій.

Характер кривої навантаження для зразків спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ , що були випробувані на

згин при температурі 1600 °С, також свідчить про наявність пластичної деформації (рис. 6.26). Про це говорить по-перше, значне зменшення кута нахилу кривої, а значить і значення модуля пружності композиту. По-друге, криву навантаження можна умовно розділити на дві ділянки: перша відповідає за чисто пружну деформацію, а друга за початок пластичної деформації. Тобто, можна стверджувати, що при температурі близькій до 1600 °С відбувається перехід від крихкого до в'язкого руйнування для спрямовано армованого композиційного матеріалу  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  і в певній мірі для матричної фази цього композиту у монокристалічному стані, оскільки об'ємна доля  $\text{LaB}_6$  складає 85%.

На відміну від сплавів системи  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ , аналіз діаграм навантаження спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів систем  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  та  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$  показав, що усі зразки, зруйновані в інтервалі температур 20-1600 °С, мали крихкий характер руйнування (рис. 6.27). Проте, для усіх систем спостерігається зниження кута нахилу кривих навантаження з підвищенням температури, що свідчить про закономірне зниження модуля пружності з температурою, як наслідок зниження міцності міжатомних зв'язків [127].

Окрім того, за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії встановлено (рис. 6.29, 6.30), що у диборидних волокнах у спрямовано закристалізованих евтектичних сплавах системи  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  ( $\text{Me}^{\text{IV}}$  - Ti, Zr і Hf), а також в композитах зруйнованих при кімнатних температурах дислокації не виявляються (рис. 6.29 (б)), тоді як волокна зруйновані при температурах вищих 1400 °С, в яких спостерігається утворення шийки мають розгалужену дислокаційну картину (рис. 6.29 (а), 6.30 а). Причому по мірі збільшення ступеня деформації волокна збільшується як кількість дислокаційних ліній так і їх нахил відносно осі волокна. В області з максимальним ступенем деформації дислокаційні лінії пересікаються, що є свідченням реалізації механізму деформаційного зміцнення волокна, а відтак і всього композиту.

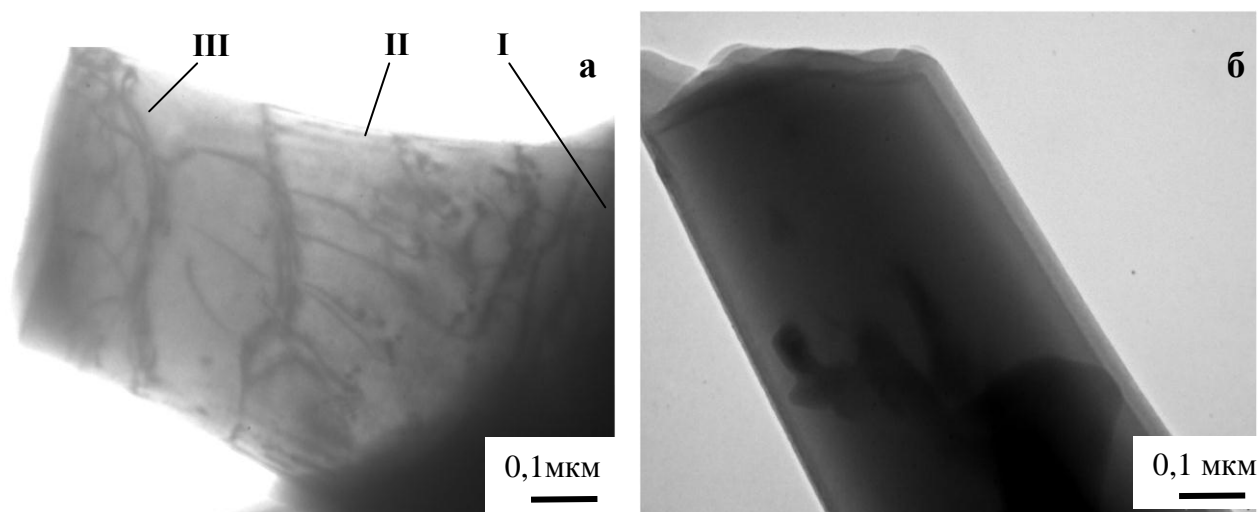


Рисунок 6.29 - Мікроструктура пластично здеформованого при  $T=1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  (а) та зруйнованого під час механічних випробувань композиту  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  при кімнатній температурі (б) волокна  $\text{TiB}_2$

Деформоване волокно можна поділити на певні ділянки, де дислокаційні лінії розміщені у різних напрямках, що є свідченням реалізації різних площин проковзування дислокацій (рис. 6.29 (а)).

Окрім того, дослідження мікроструктури композиту  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ , зруйнованого при температурі  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії також підтвердили наявність дислокацій у матричній фазі  $\text{LaB}_6$  (рис. 6.30 б).

Більш детальне вивчення ділянок шийки з різним ступенем пластичної деформації дозволили підтвердити, що по мірі зростання ступеню деформації змінюється і напрямок і площини проковзування дислокацій, а також збільшується кількість систем проковзування дислокацій задіяних в процесі пластичного деформування волокна (рис. 6.31).

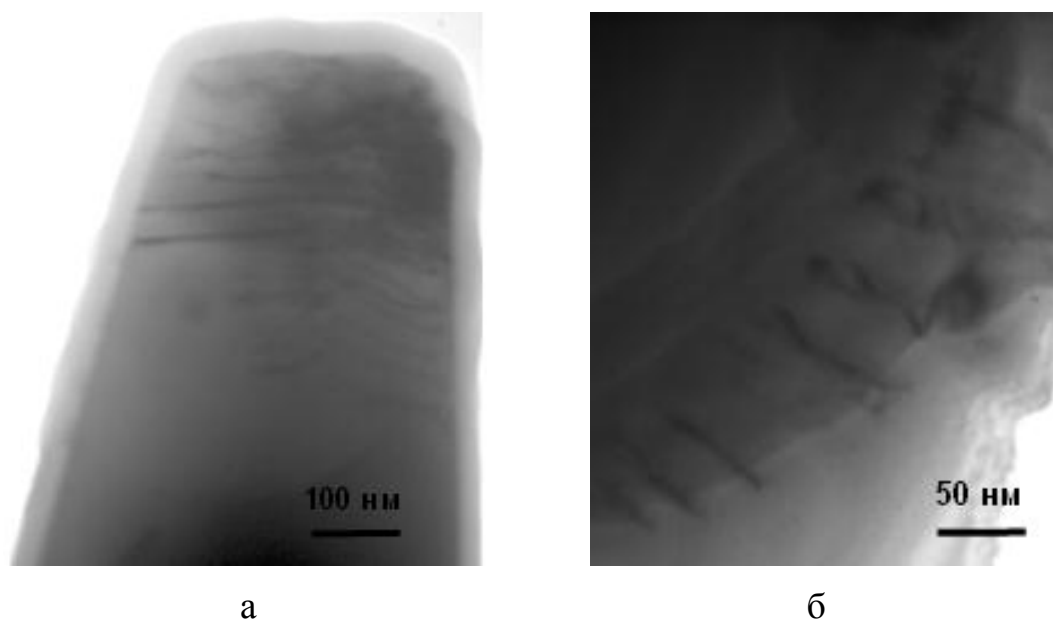
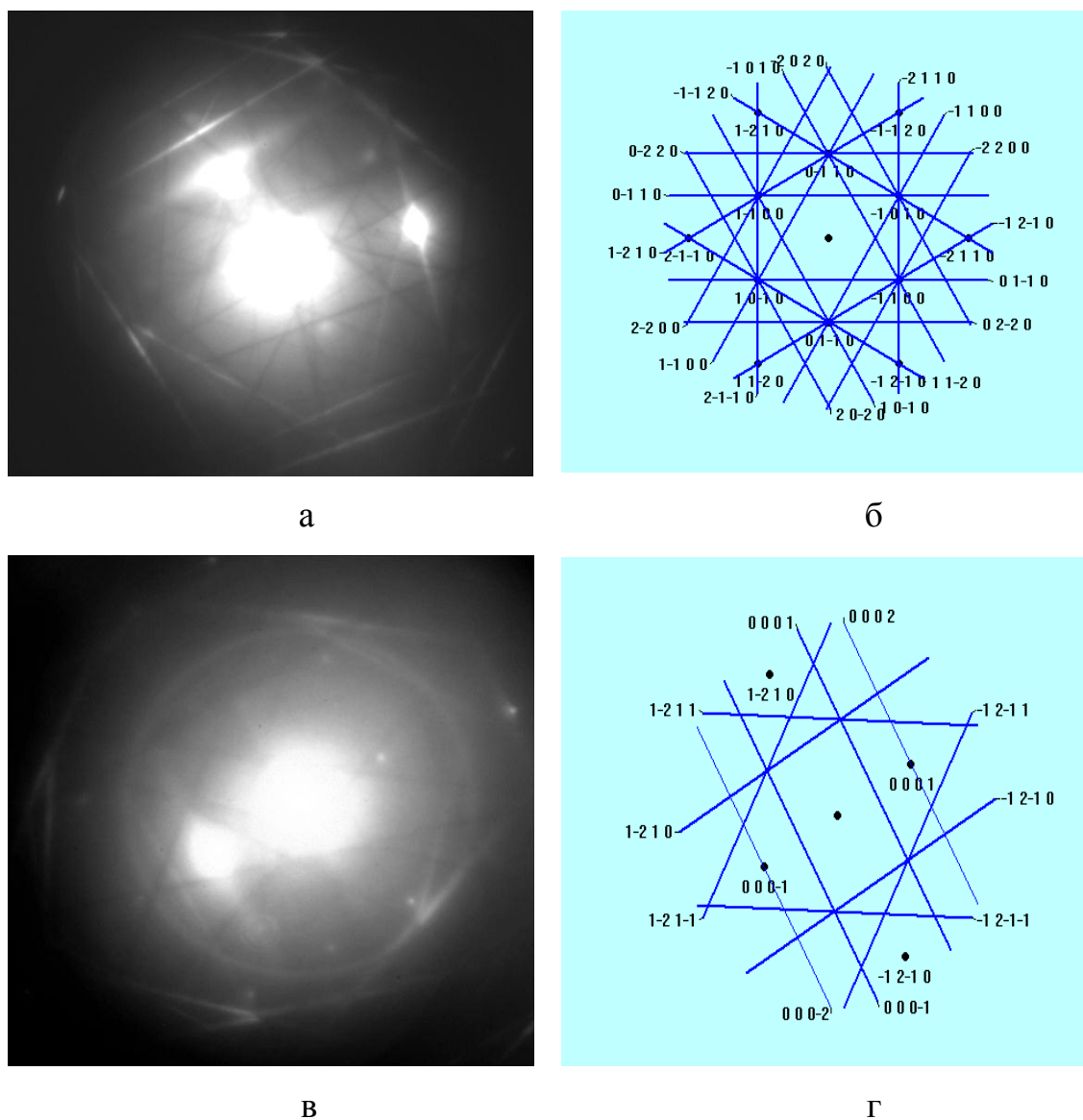


Рисунок 6.30 – Дислокаційна структура волокна  $ZrB_2$  (а) і матриці  $LaB_6$  (б) у композиті  $LaB_6-ZrB_2$ , зруйнованих при температурі  $1400\text{ }^{\circ}C$  і  $1600\text{ }^{\circ}C$ , відповідно

На першій, найменш деформованій ділянці, що розміщена біля виходу волокна з матриці (рис. 6.29 (а) ділянка I) спостерігаються дислокаційні лінії, що розміщені перпендикулярно до напрямку росту волокна - вони відповідають площині найбільш легкого ковзання (0001) ГЦУ кристалічної ґратки  $TiB_2$  [208]. На цій ділянці волокно знаходиться під дією максимальних дотичних напружень, що спрямовані у напрямку прикладення навантаження, що співпадає з базисною площиною (0001) гексагональної кристалічної ґратки (рис. 6.31 (а,б)).

На наступній ділянці (рис. 6.29 (а) ділянка II) ступінь деформації зростає, деформація стає все більш неоднорідною, і в дію вступають площини проковзування гексагональної кристалічної ґратки типу  $(10\bar{1}0)$ , паралельні до напрямку росту волокна  $\langle 0001 \rangle$ , оскільки воно знаходиться в зоні дії розтягуючих напружень (рис. 6.31 (в,г)). На цій ділянці формується

слаборозорієнтована субструктура, характерна для множинного проковзування (двійникування).





Виявлені особливості механізму пластичного деформування волокна дозволяють пояснити механізм зернограничного зміцнення композиту з різною кристалографічною орієнтацією матричної фази, за рахунок взаємодії дислокацій на границі розподілу волокно – матриця. Оскільки, при вирощуванні композита в напрямку  $\langle 110 \rangle$ , співпадіння орієнтації площин найбільш щільної упаковки атомів та найбільш легкого проковзування дислокацій матричної фази  $\text{LaB}_6$  (110) та армуючої складової дибориду (0001) буде максимальним [209], то взаємна пластична деформація буде проходити найлегше і опір їй буде найменший. Саме тому і міцність (рис. 6.18, 6.19) композитів вирощених у напрямку  $\langle 110 \rangle$  має найнижчі значення при підвищених температурах, а температура початку інтенсивного пластичного деформування у них найнижча.

Більші значення міцності спрямовано армованих композитів в напрямку  $\langle 111 \rangle$  в порівнянні з напрямком  $\langle 110 \rangle$  обумовлені тим, що, співпадіння базисної площини армуючої складової дибориду (0001), яка є площиною найбільш легкого проковзування дислокацій, з площиною (110) матричної фази  $\text{LaB}_6$  буде менш точним ніж при вирощуванні композита в напрямку  $\langle 110 \rangle$  – вони будуть знаходитися під деяким кутом [209]. Тому для взаємоузгодженого пластичного деформування матриці і волокна рух дислокацій на границі розділу фаз повинен змінити свій напрямок на цей кут, що приводить до збільшення енергії руйнування та міцності композита в цілому (рис. 6.18, 6.19).

При вирощуванні композита в напрямку  $\langle 100 \rangle$ , площини найбільш легкого проковзування дислокацій матричної та армуючої фаз будуть розміщуватися під максимальним кутом  $45^\circ$  [209] одна відносно одної, тому їх співпадіння буде мінімальним, а взаємоузгоджена пластична деформація волокна і матриці буде проходити найважче, опір їй буде найбільший, а композит вирощений у цьому напрямку має максимальну міцність в порівнянні з композитами вирощеними в напрямках  $\langle 110 \rangle$  і  $\langle 111 \rangle$  (рис. 6.18, 6.19).

Виходячи з вище викладеного, можна стверджувати, що співпадіння площин найбільш легкого проковзування дислокацій матричної фази  $\text{LaB}_6$  та

армуючої складової на поверхні руйнування композиту по мірі зростання температури випробувань свідчить про переважний вплив пластичності фазових складових на зростання міцності спрямовано армованої кераміки в інтервалі температур 1000-1600°C. При цьому завдяки високій чистоті матеріалів, одержаних методом безтигельної зонної плавки неспечених пористих пресовок з рухомим розчинником домішок, пластична деформація диборидного волокна становить від 5% (для  $\langle 110 \rangle$  при  $T=1000$  °C) до 55% ( $\langle 100 \rangle$  при  $T=1600$  °C) (рис. 6.32) і залежить від кристалографічної орієнтації матричної фази, взаємної кристалографічної орієнтації матриці та волокна і температури випробування.

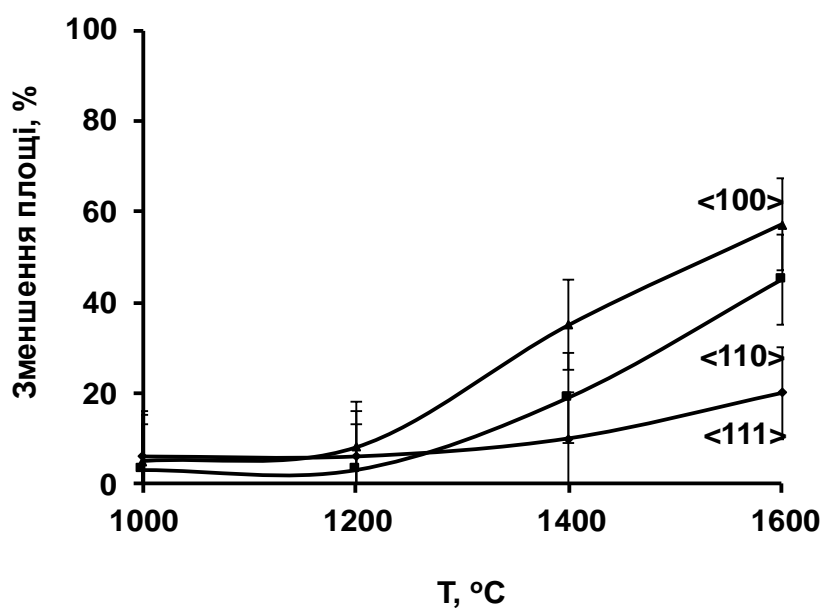


Рисунок 6.32 - Температурна залежність відносного зменшення площі волокон  $\text{TiB}_2$  при випробуваннях в температурному інтервалі 1000-1600 °C

Таким чином, вперше виявлена картина пластичної деформації монокристалічного волокна дибориду титану. Показано, що по мірі збільшення ступеня деформації волокна, збільшується кількість систем проковзування дислокацій, що призводить до деформаційного зміцнення монокристалічного

волокна. Показано механізм деформаційного зміцнення для керамічних матеріалів. Встановлено, що підвищення міцності композиційного матеріалу, що представляє собою монокристалічну матрицю із однієї тугоплавкої сполуки армовану монокристалічними включеннями іншої тугоплавкої сполуки, обумовлене зростанням пластичності монокристалічних волокон по мірі збільшення температури випробувань та реалізацією механізмів зернограничного (на поверхні розділу волокно-матриця) та деформаційного зміцнення волокна.

## **6.2 Механічна поведінка спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи $B_4C-Me^{IV}B_2$ в широкому інтервалі температур**

На сьогоднішній день добре відомо, що кераміка на основі карбіду бору має високі значення температури плавлення, твердості, температури початку інтенсивної повзучості ( $0,8 T_{пл}$ ) і хімічної стабільності при підвищених температурах, що дозволяє використовувати її в умовах рекордно високих температур і механічних навантажень. Але застосування  $B_4C$  для виготовлення інструментальних, високотемпературних, конструкційних матеріалів та виробів стримується, як правило, його високою крихкістю та достатньо низькими значеннями міцності [210].

З усіх механізмів зміцнення, армування керамічних матеріалів керамічними волокнами з застосуванням методів спрямованої кристалізації евтектичних сплавів квазібінарних систем, є одним з найбільш ефективних [9, 10]. Відомо, що евтектичні сплави квазібінарних систем  $B_4C-Me^{IV}B_2$ , одержані методом безтигельної зонної плавки, представляють собою природні спрямовано армовані композити, що складаються з керамічної матриці, зміцненої дискретними волокнами диборидної фази [116]. Однією з найважливіших характеристик таких матеріалів, поряд з твердістю, є міцність на згин, особливо при високих температурах, оскільки такі випробування проводяться в умовах наближених до експлуатаційних. На сьогоднішній день

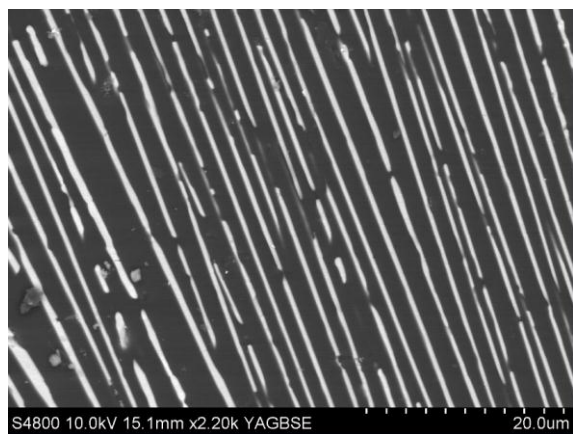
літературні дані для керамічних матеріалів на основі карбіду бору переважно відносяться до кімнатних температур [211-213]. Є також декілька робіт, що описують міцність та твердість гарячепресованого карбіду бору при підвищених температурах [182, 214, 215]. Дані ж про високотемпературну міцність спрямовано армованих керамічних матеріалів на основі  $B_4C$  до останнього часу були практично відсутні. Тільки останнім часом з'явилося декілька робіт Д.М. Демірського у даному напрямку [18-20] по сплавах систем  $B_4C-NbB_2$  та  $B_4C-TaB_2$ . Тому з метою аналізу механічної поведінки спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи  $B_4C-Me^{IV}B_2$  ( $Me^{IV}$  - Ti, Zr) було досліджено механічні властивості в інтервалі температур 20 - 1600°C [180, 197].

Спрямовано армовані композити  $B_4C-TiB_2$  та  $B_4C-ZrB_2$  одержувались методом безтигельної зонної плавки неспечених пористих пресовок [114].

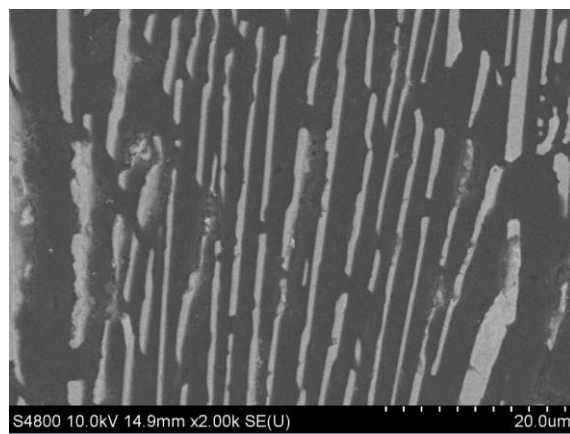
Аналіз мікроструктури спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів  $B_4C-TiB_2$  та  $B_4C-ZrB_2$  показав, що вирощені кристали представляють собою матрицю із карбіду бору, спрямовано армовану стержневими та пластинчастими включеннями із диборидів перехідних металів (рис. 6.33 - 6.36).

За даними мікрорентгеноспектрального аналізу композиту  $B_4C-TiB_2$  (рис. 6.34, 6.35) встановлена незначна розчинність титану в карбідборній матриці (до 1 мас.%) та відсутність розчинності вуглецю в диборидних волокнах. Також виявлено наявність близько 1 мас.% цирконію у композиті, який присутній винятково у включеннях із дибориду титану (близько 6 мас.%), що, вірогідно, спричинено домішками у вихідному порошку  $TiB_2$ .

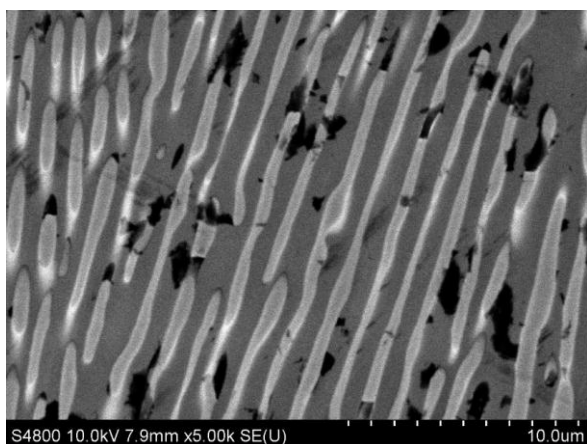
Аналогічно для композиту  $B_4C-ZrB_2$  (рис. 6.36, 6.37) встановлена розчинність цирконію в карбідборній матриці (близько 5,69 мас.%) та відсутність розчинності вуглецю в диборидних волокнах. Наявність близько 1 мас.% титану у композиті, який присутній винятково у включеннях із дибориду цирконію, також спричинено домішками у вихідному порошку  $ZrB_2$ .



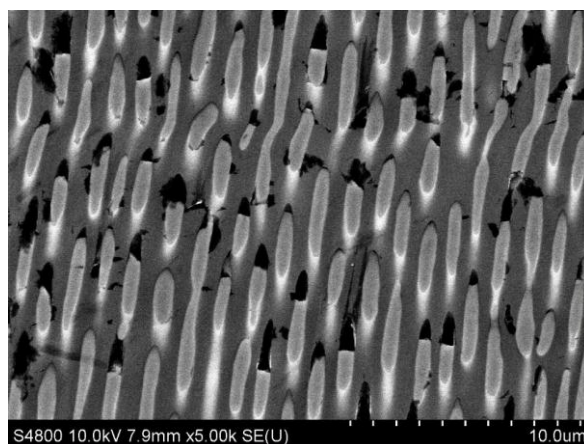
а



б



в



г

Рисунок 6.33 – Мікроструктура спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів  $B_4C-TiB_2$  (а, б) та  $B_4C-ZrB_2$  (в, г): а, в – поздовжній переріз, б, г – поперечний переріз

Дослідженнями на згин було показано, що міцність спрямовано закристалізованих керамічних композитів  $B_4C-TiB_2$  та  $B_4C-ZrB_2$  зберігає і навіть дещо збільшує свої значення при підвищенні температури до  $1600\text{ }^{\circ}C$  (рис. 6.38). Причому до  $600\text{ }^{\circ}C$  значення міцності майже стабільні. При  $800\text{ }^{\circ}C$  проходить зниження міцності до рівня 120 та 88 МПа, відповідно. Причиною такої поведінки можуть бути зміни у напружено-деформованому стані фазових складових композиту, а саме, релаксація залишкових термічних напружень.

Згідно з роботою [125] коефіцієнт термічного розширення карбиду бору менший ніж у диборидів титану і цирконію. Тому в процесі вирощування та



наступного охолодження в карбідборній матриці виникають стискаючі напруження, а диборидних волокнах розтягуючі. В роботі [216] було показано, що коефіцієнт термічного розширення карбіду бору має значну анізотропію і немонотонно змінюється з підвищенням температури до температури близько 1000 °С (рис. 6.39). Проте з підвищенням температури термічне розширення  $B_4C$  стабілізується і проходить майже монотонно. Така поведінка підтверджується зниженням твердості і відповідним підвищенням тріщиностійкості карбіду бору при температурах вищих за 1000 °С, вказує на підвищення його пластичності в даних умовах [182, 214, 215, 217].

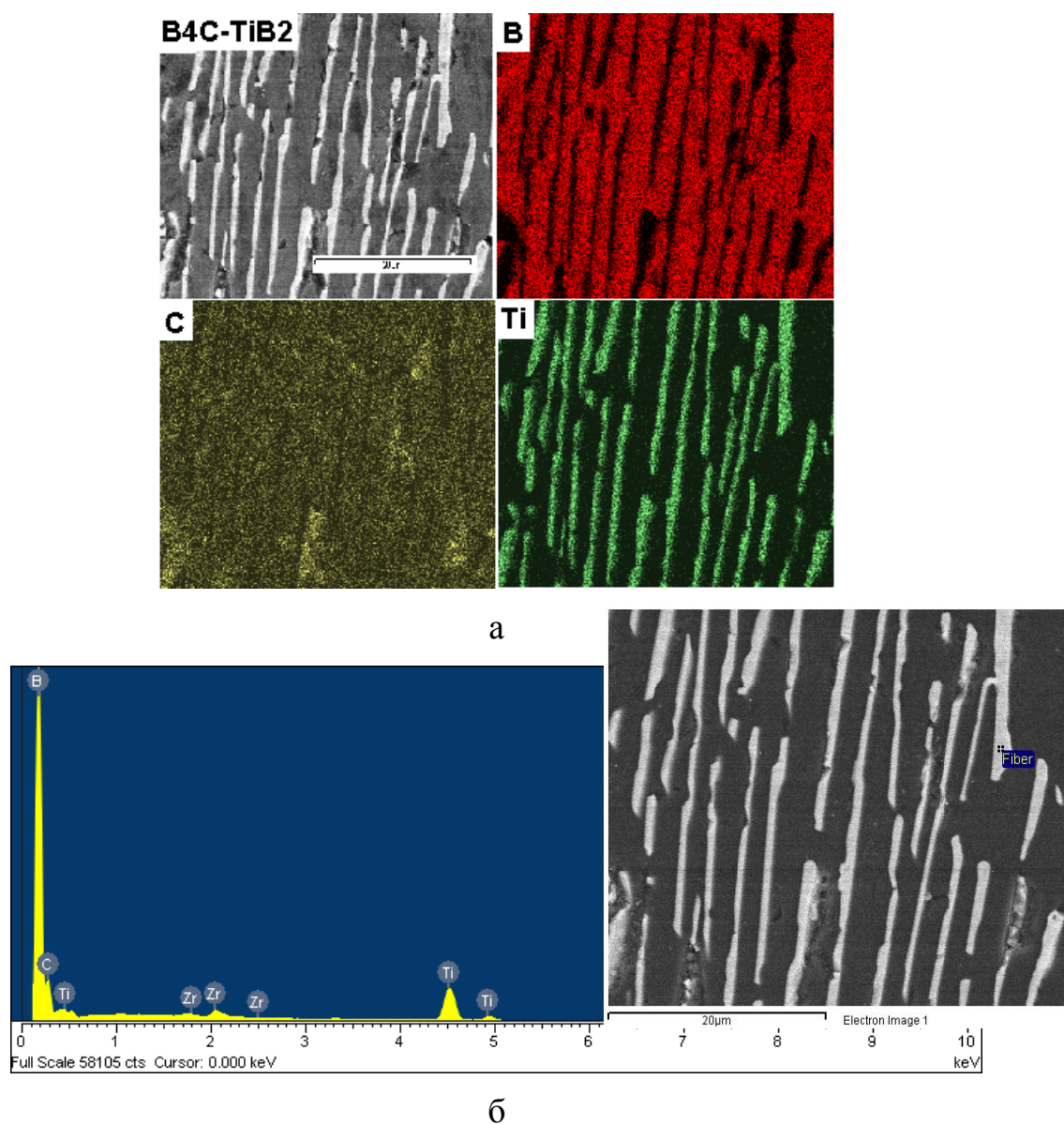
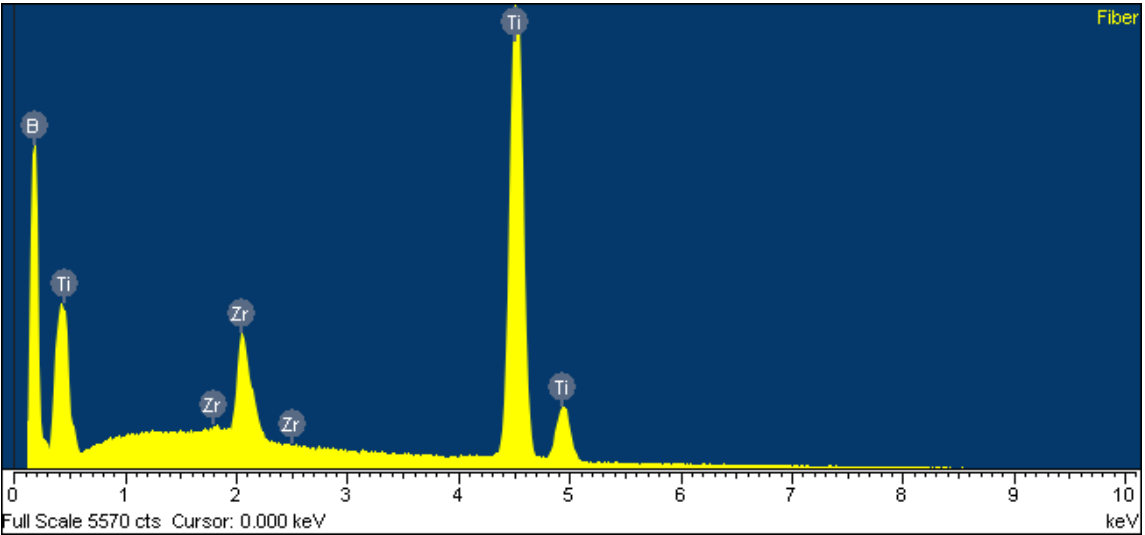
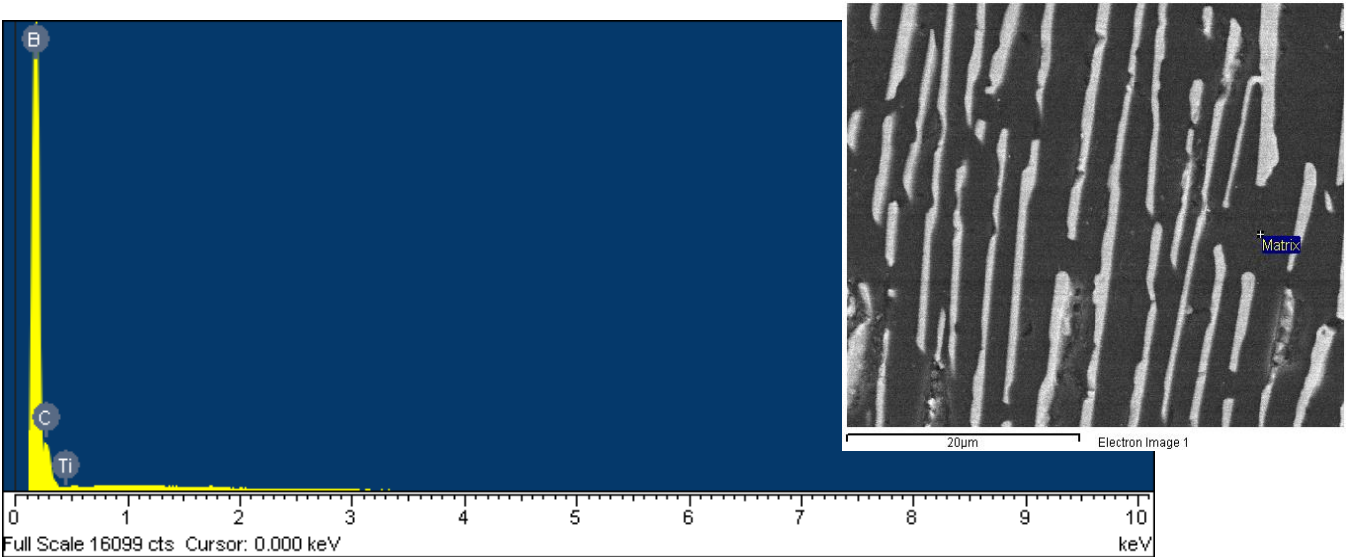


Рисунок 6.34 – EDS меппінг спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$  (а) та його елементний склад (б)



а



б

Рисунок 6.35 – Елементний склад включення з дибориду титану (а) та карбідборної матриці (б) в спрямовано армованому композиті  $B_4C-TiB_2$



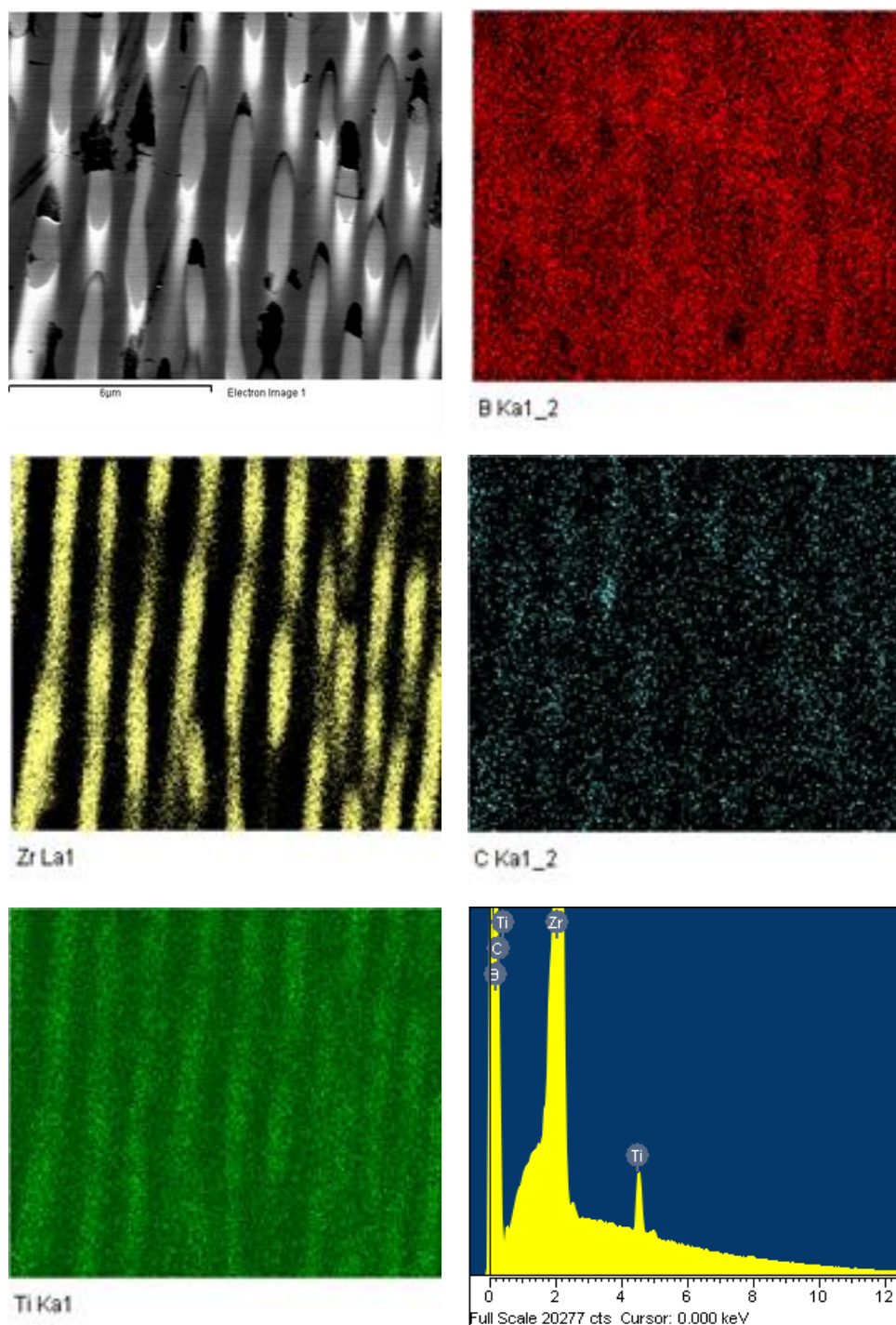
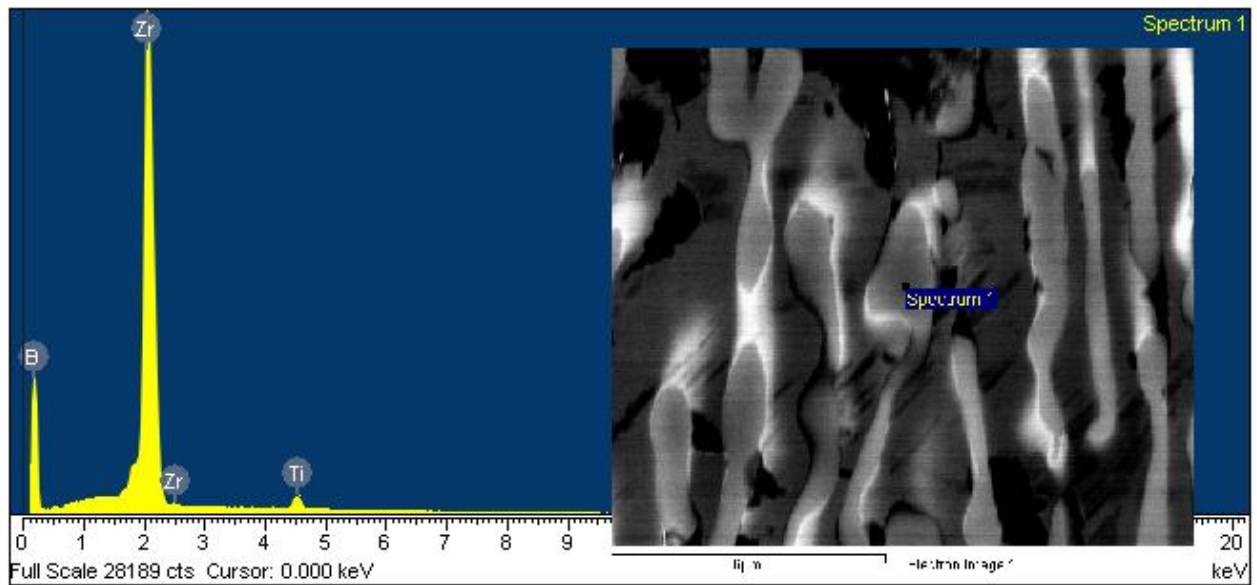
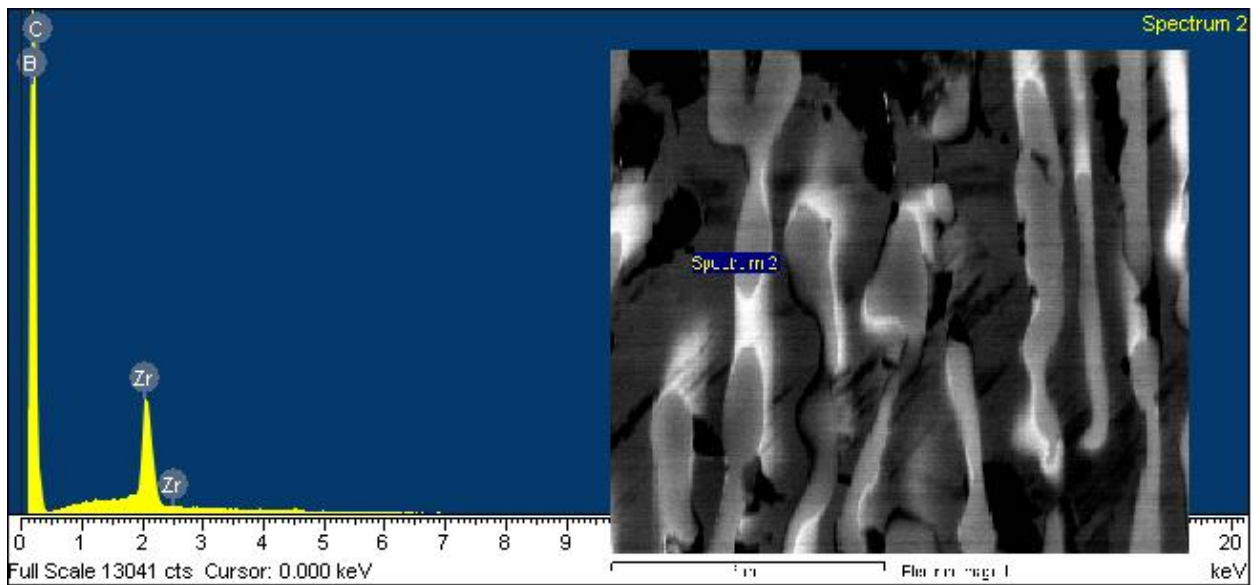


Рисунок 6.36 – EDS меппінг спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву B<sub>4</sub>C-ZrB<sub>2</sub>

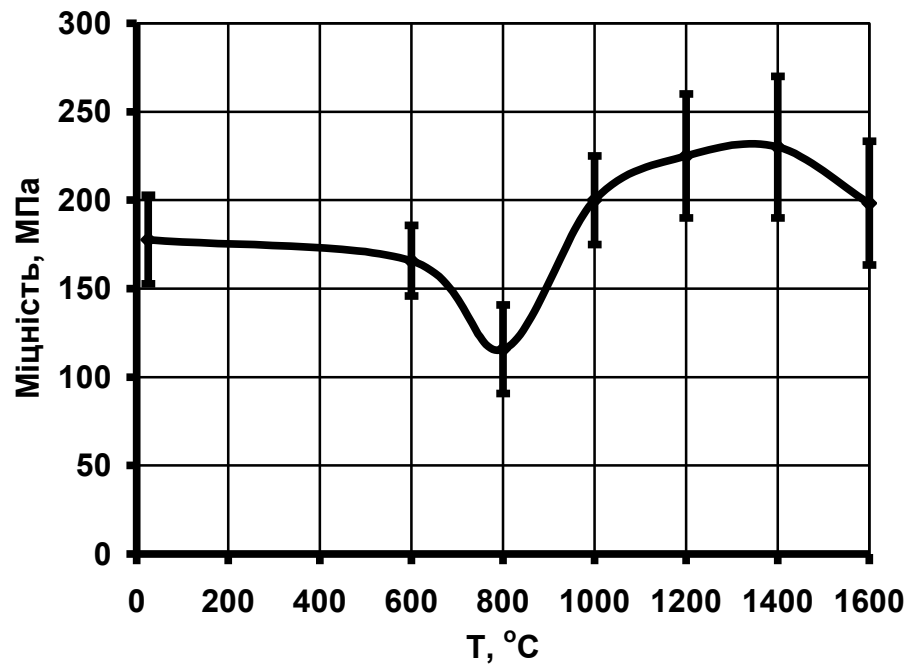


a

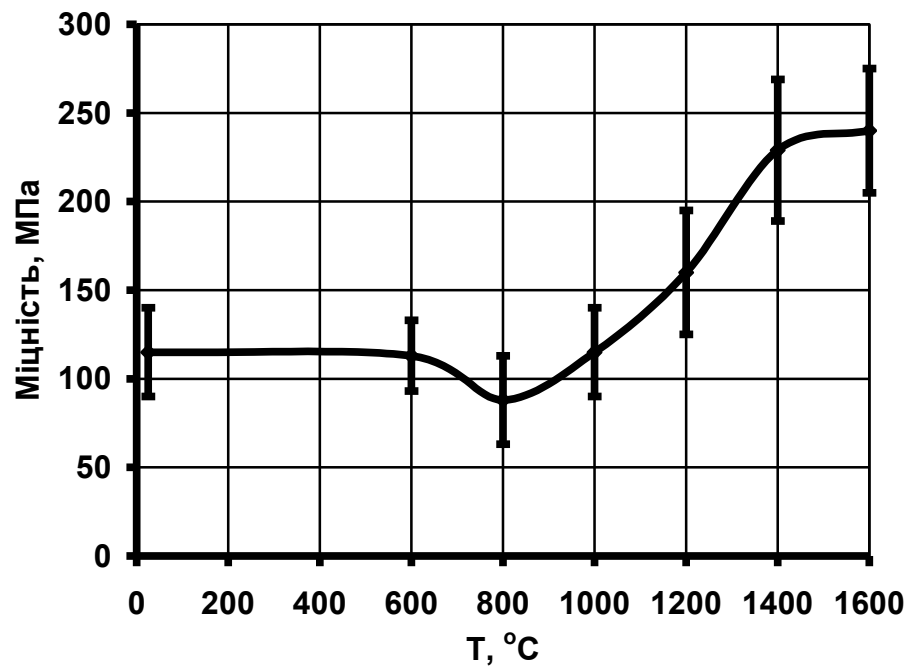


б

Рисунок 6.37 – Елементний склад включення з дибориду цирконію (а) та карбідборної матриці (б) в спрямовано армованому композиті  $B_4C-ZrB_2$



а



б

Рисунок 6.38 – Температурні залежності міцності на згин спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів  $B_4C$ - $TiB_2$  (а) та  $B_4C$ - $ZrB_2$  (б)

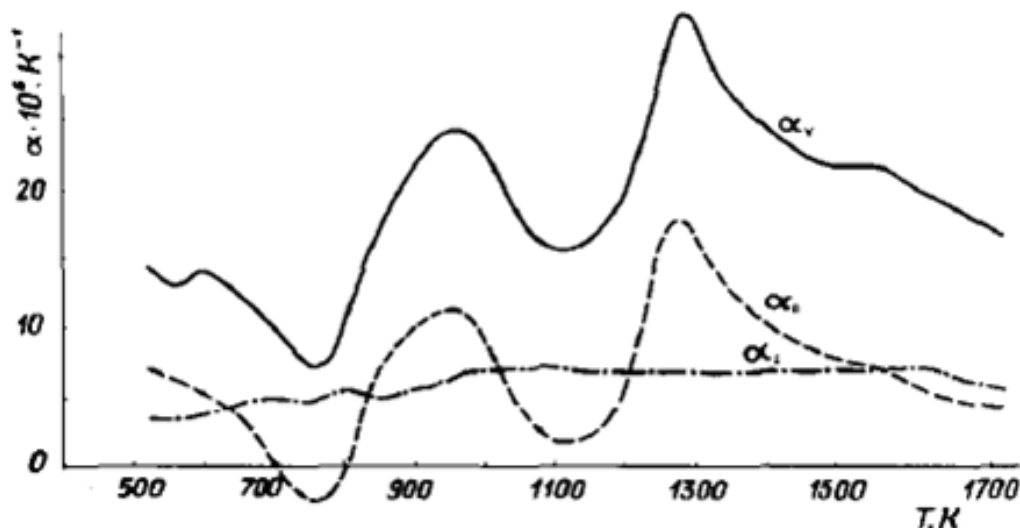


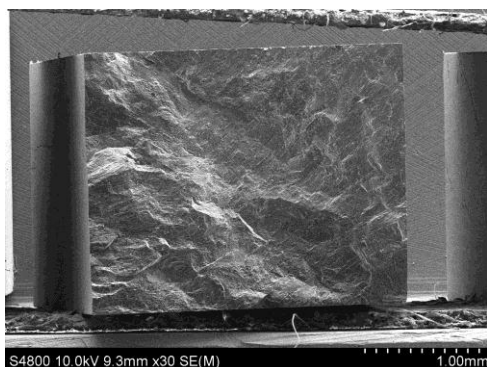
Рисунок 6.39 – Температурна залежність лінійних ( $\alpha_{\perp}$  and  $\alpha_{\parallel}$ ) та об'ємного ( $\alpha_v$ ) коефіцієнтів термічного розширення карбіду бору [216]

Таким чином, в температурному інтервалі 800 - 1000 °C у матеріалах на основі карбіду бору проходить зняття внутрішніх напружень в матричній фазі, що призводить до зниження міцності композиту, подібно до систем  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  (рис. 6.18). Причому, у випадку спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів, у яких карбідборна матриця знаходиться у монокристалічному стані, анізотропія коефіцієнта термічного розширення і, як наслідок, немонотонність механічної поведінки проявляється значно сильніше, ніж для полікристалічних матеріалів [182, 188].

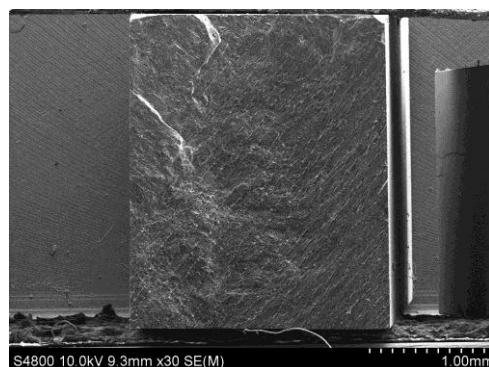
Подальше підвищення значень міцності при температурах 1000-1600 °C спричинене підвищенням пластичності волокон диборидів перехідних металів, подібно до системи  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  (рис. 6.23 – 6.25), а також карбідборної матриці, як було вказано вище.

Фрактографічним аналізом встановлено (рис. 6.40), що зі збільшенням температури випробувань рельєфність і кількість глибоких виступів та впадин на поверхні руйнування композитів зменшується. Сколи стають більш гладкими і рівномірними. Їх умовно можна розділити на дві області: перша

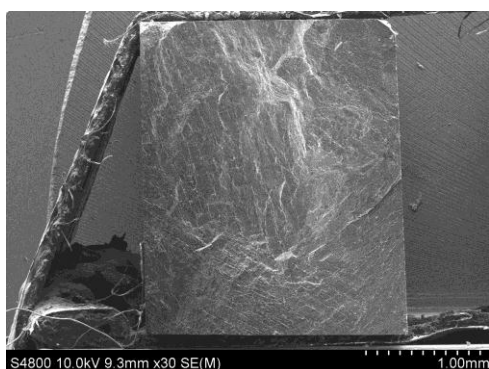
більша за розмірами ( $2/3$ - $3/4$  площі зламу) – область початкового руйнування, друга менша ( $1/3$ - $1/4$  площі зламу) – область кінцевого руйнування. Між ними чітко видно границю розподілу у вигляді сходинки.



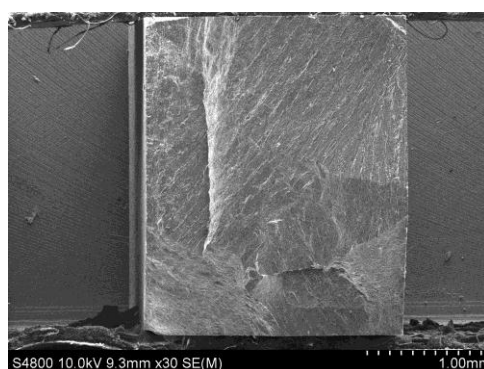
а



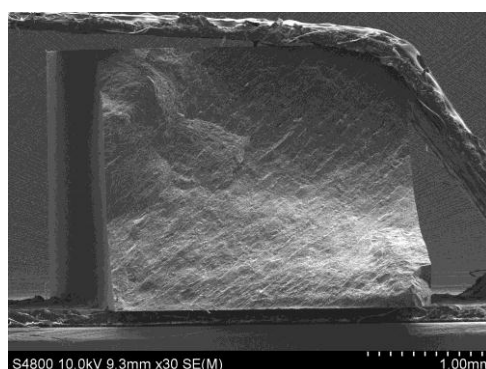
б



в



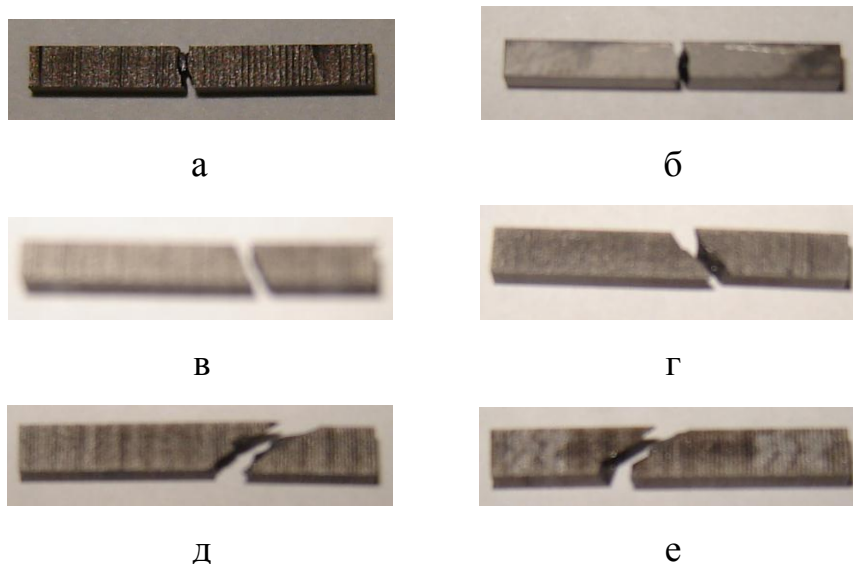
г



д

Рисунок 6.40 – Макрофотографії зламів спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$  після випробувань при температурі: а) – 900 °C, б) – 1000 °C, в) – 1200 °C, г) – 1500 °C, д) – 1600 °C

Також було помічено, що кут нахилу сколу до напрямку навантаження і площа його поверхні збільшуються зі збільшенням температури випробувань (рис. 6.41). Причому максимальні кути, що спостерігаються при 1600 °С, досягають 45°, що співпадає з кутами нахилу площин ромбоєдричної ґратки матричної фази карбіду бору [130, 210, 216, 217]. Ці площини є площинами найбільш легкого проковзування дислокацій і їх орієнтація співпадає з орієнтацією площин з найбільшими дотичними напруженнями, що виникають в процесі навантаження балочки. Слід відзначити, що пластичність матеріалу волокон також зростає по мірі збільшення температури, і за даними мікроструктурних досліджень для системи  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  помітна пластичність дибориду титану проявляється вже при  $T=1000$  °С (рис. 6.24). Оскільки до температур 1000 °С армуючі волокна із диборидів є крихкими, то руйнування композиту також відбувається за крихким механізмом і тріщина розповсюджується вздовж напрямку зусилля руйнування, що прикладається, тобто в площині максимальних нормальних напружень, що виникають під дією зовнішнього навантаження в процесі випробувань.



а – 20 °С, б – 800 °С, в – 1000 °С, г – 1200 °С, д – 1400 °С, е – 1600 °С

Рисунок 6.41 – Макрофотографії зразків після механічних випробувань при різних температурах

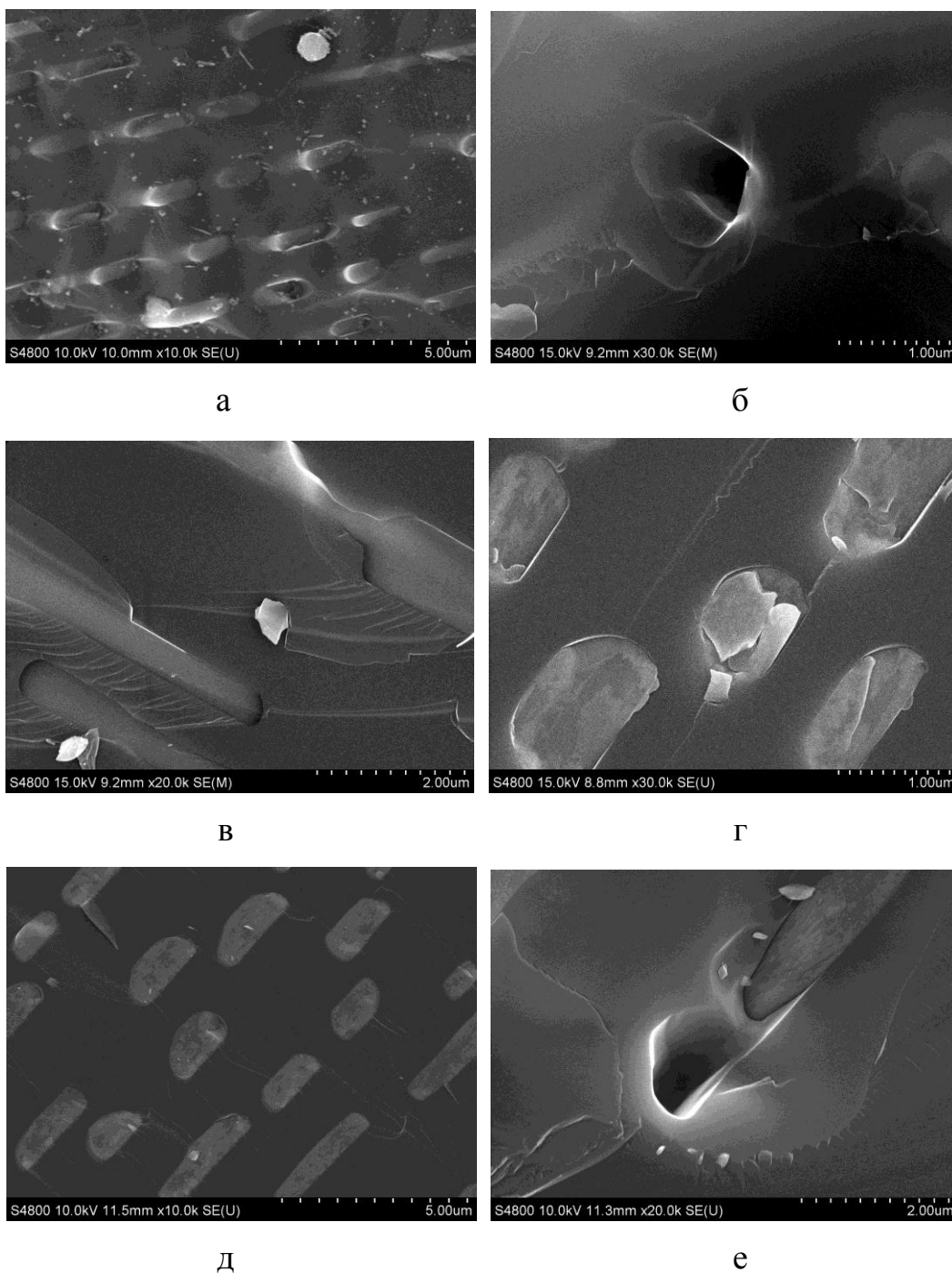


По мірі підвищення температури пластичність диборидних волокон зростає (рис. 6.24) і, як наслідок, зменшується критичне напруження зсуву необхідне для проковзування дислокацій в карбід борній матриці. Волокна стають неподоланими перепонами на шляху розповсюдження тріщини вздовж напрямку максимальних нормальних напружень, і процес спочатку мікропластичної деформації, а потім і розповсюдження тріщини відбувається вздовж площин найбільш легкого проковзування дислокацій в матричній фазі, які розташовуються під кутом  $45^\circ$ , до напрямку зусилля руйнування.

Окрім того, площини найбільш легкого проковзування мають мінімальну поверхневу енергію, а тому під час спрямованої кристалізації із розплаву вздовж цих поверхонь проростають волокна, що підвищує анізотропність структури композиту. Тому на збільшення кута нахилу поверхні руйнування відносно зусилля може впливати також структурна складова.

Порівняння структури зламів спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів систем  $B_4C-TiB_2$ ,  $B_4C-ZrB_2$  (рис. 6.42) та  $LaB_6-TiB_2$  (рис. 6.24, 6.43) показали, що при підвищеній температурі для композитів з гексаборидлантановою матрицею спостерігаються виходи площин проковзування дислокацій на поверхню волокон (рис. 6.43 а). На поверхні каналів, що залишаються від вирваних із матриці волокон, спостерігаються аналогічні виступи (рис. 6.43 б), що свідчить про пластичну деформацію матриці із гексабориду лантану. Взаємна кристалографічна орієнтація матричної та армуючої фаз така, що площини найбільш легкого проковзування їх кристалічних ґраток (0001) та (001) співпадають. Саме тому при підвищеній температурі кількість площин проковзування на боковій поверхні волокон зростає. Зростає також кількість виходів дислокацій на поверхню руйнування матричної фази (рис. 6.24, 6.43). Про явне збільшення пластичності волокон свідчить зменшення їх поперечного перетину в місті утворення шийки (рис. 6.32).





а - 900 °C, б - 1200 °C, в - 1200 °C, г - 1500 °C, д, е - 1600 °C

Рисунок 6.42 – Фрактограми зразків спрямовано армованих композитів  $B_4C-TiB_2$

Що ж стосується систем  $B_4C-TiB_2$  та  $B_4C-ZrB_2$ , то зміна рельєфу поверхні зламу перш за все обумовлена неоднорідністю структури композиту в поперечному перетині зразка, що випробовується. Найбільший рельєф спостерігається при 900 °C, оскільки на поверхні зламу спостерігається

найбільша кількість областей, в яких волокна чи пластини із дибориду титану або цирконію розташовуються під різними кутами (рис. 6.42 а). По мірі зростання температури до 1600 °С поверхня зламу стає менш розгалуженою, оскільки волокна дибориду переважно розташовуються в одному напрямку. Окрім того, слідів пластичної деформації на поверхні волокон не спостерігається (рис. 6.42), оскільки площини найбільш легкого проковзування в кристалічній ґратці матриці із карбіду бору і диборидних включеннях не співпадають. В результаті навантаження більш пластичні волокна не деформуються, оскільки знаходяться в затиснутому стані до початку процесу утворення тріщини.

Оскільки включення диборидів титану і цирконію при підвищених температурах є більш пластичнішими (рис. 6.23, 6.24), то тріщина утворюється спочатку в карбідборній матриці, а потім досягши поверхні волокна, затисненого в матричній фазі, спричиняє руйнування відколом, без помітної пластичної деформації (рис. 6.42).

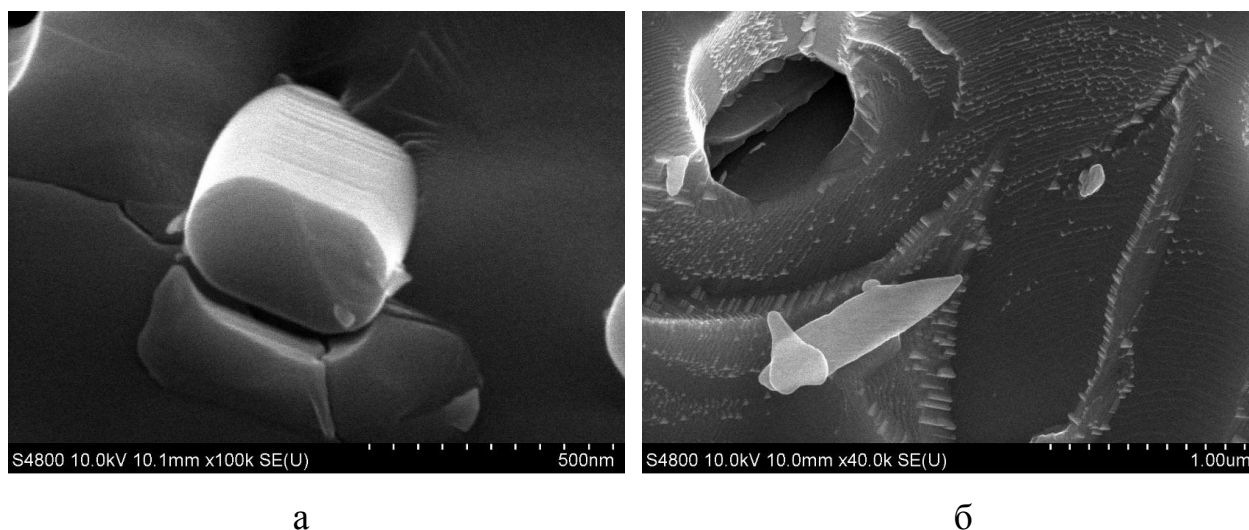


Рисунок 6.43 – Мікроструктура зламів спрямовано армованого композиту  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ , зруйнованого при 1000 °С (а) та 1400 °С (б) в умовах трьохточкового згину

Наслідком всебічного стиснення може бути також фрагментація структури в поперечному перетині волокон, яка чітко проявляється на поверхні відколу (рис. 6.42 г). В гексаборидлантановій матриці при температурі 1400 °С пластична деформація відбувається в такій мірі, що навколо волокон формується ямковий характер поверхні руйнування (рис. 6.24 г, 6.43 б). Ямки формуються внаслідок проковзування дислокацій по площинах (001), що знаходяться під кутом 45 градусів до площини поперечного перетину балки руйнування. Під час проковзування дислокації перетинаються в площинах, що утворюють вершину куба, а тому руйнування відбувається шляхом розповсюдження тріщини по найменш міцних площинах спаяності кристалічної ґратки гексабориду лантану (001).

Фрактографічні дослідження спрямовано армованих композитів  $V_4C-TiB_2$  та  $V_4C-ZrB_2$  показали, що в основному в інтервалі температур 20-1600 °С лімітуючою стадією є руйнування включень дибориду титану, які міцно затиснуті у матриці з карбиду бору (рис. 6.42 а, в, г, д). Затиснення диборидних включень у матриці спричинене різницею коефіцієнтів термічного розширення  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$  і карбиду бору [125]. Але також є випадки виривання включень з матриці (рис. 6.42 б, е), що помічено майже на всіх досліджених зразках.

Дослідження експериментальних залежностей навантаження-прогин показало (рис. 6.44), що криві мають східчасту форму, що можна пояснити як послідовним руйнуванням окремих ділянок з однією і тією ж направленістю волокон, так і послідовним руйнуванням або вириванням диборидних включень з карбідборної матриці. Розрахунки, проведені по експериментальним діаграмам навантаження, показують, що модуль пружності спрямовано армованих композитів  $V_4C-TiB_2$  закономірно знижується з температурою.

Розрахунки на різних ділянках кривих навантаження значення модуля пружності дають можливість припустити, що перша більш крутіша ділянка сходинок відповідає модулю пружності композиту, а друга більш полого – модулю пружності диборидного волокна, що виходить на вершину тріщини. Це підтверджують і фрактограми зразків (рис. 6.42 в, г і д), на яких чітко

спостерігається, що диборидні включення перешкоджають руйнуванню зразка. Помітно, що сходинки зупиняються на границі розподілу матриця - включення і для подальшого руйнування спрямовано армованого композиту необхідним є або руйнування волокна, або його огинання, що сприяє збільшенню енергії руйнування та міцності зразка в цілому.

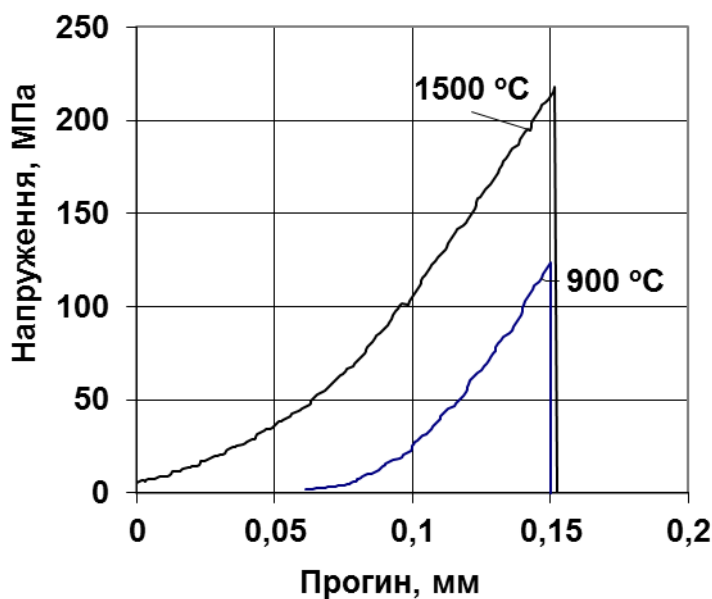


Рисунок 6.44 - Типові експериментальні діаграми зусилля - деформація для спрямовано армованого композиту  $B_4C-TiB_2$  при випробуванні на згин при різних температурах

### 6.3 Висновки до розділу

Встановлено, що підвищення міцності СЗЕС систем  $LaB_6-Me^{IV}B_2$  та  $B_4C-Me^{IV}B_2$  обумовлене зростанням пластичності монокристалічних волокон з температурою випробувань та реалізацією механізмів зернограничного (на поверхні розділу волокно-матриця) та деформаційного зміцнення. Найвищі значення міцності мають композиційні матеріали у яких системи проковзування матричної та армуючої фаз в найбільшій мірі співпадають.

Встановлено вплив кінетичних параметрів процесу кристалізації та природи фазових складових композитів на величину залишкових напружень в

матриці та волокнах. Показано, що по мірі зростання швидкості кристалізації евтектичного сплаву величина напружень в матричній фазі та волокнах зростає, причому більші напруження формуються в композитах з більшою різницею в величині коефіцієнтів теплового розширення. Запропоновано для зняття напружень відпалювати керамічні армовані матеріали при температурах 0,5- 0,6  $T_{пл}$ , що дозволяє реалізувати максимальні механічні характеристики композитів обумовлені природою, хімічним та фазовим складом, атомно-кристалічною будовою та геометричними розмірами армуючої фази та матриці композиту.

Виявлена закономірність пластичної деформації монокристалічних волокон диборидів перехідних металів. Показано, що по мірі збільшення ступеня деформації волокна, збільшується кількість систем проковзування дислокацій, які перетинаються, що призводить до деформаційного зміцнення монокристалічного волокна.

*Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:*

1. Bogomol I., Nishimura T., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. Microstructure and high-temperature strength of  $B_4C$ - $TiB_2$  composite prepared by a crucibleless zone melting method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. №485. P. 677–681. *Особистий внесок здобувача:* проведене вирощування композитів  $B_4C$ - $TiB_2$ , досліджено структуру та механічні властивості (іноземне видання).
2. 180Лобода П.І., Богомол Ю.І., Нестеренко Ю.В. Зміцнення спрямовано армованих композитів в умовах високих температур. *Металознавство та обробка металів*. 2010. № 1. С. 17–23. *Особистий внесок здобувача:* проведене вирощування композитів  $LaB_6$ - $TiB_2$ , досліджено структуру та механічні властивості (фахове видання).
3. Bogomol I., Nishimura T., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. High-temperature Strength of Directionally Reinforced  $LaB_6$ - $TiB_2$  Composite. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. №505. P. 130–134. *Особистий внесок здобувача:* проведене вирощування композитів  $LaB_6$ - $TiB_2$ , проаналізовано механізми зміцнення

спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів в широкому інтервалі температур (*іноземне видання*).

4. Bogomol I., Nishimura T., Vasylyuk O., Sakka Y., Loboda P. High-Temperature Strength of Directionally Solidified  $B_4C$ - $ZrB_2$  Composite. *World Journal of Engineering*. 2010. №7. P. 314–320. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування композитів  $B_4C$ - $ZrB_2$ , досліджено структуру та механічні властивості в широкому інтервалі температур (*іноземне видання*).

5. Bogomol I., Nishimura T., Nesterenko Yu., Vasylyuk O., Sakka Y., Loboda P. The Bending Strength Temperature Dependence of the Directionally Solidified Eutectic  $LaB_6$ - $ZrB_2$  Composite. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. №509. P. 6123–6129. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування композитів  $LaB_6$ - $ZrB_2$ , досліджено механічні властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів в широкому інтервалі температур (*іноземне видання*).

6. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Єрмоленко Д.Ю. Механізм зміцнення спрямовано армованого евтектичного сплаву  $LaB_6$ - $ZrB_2$  в широкому інтервалі температур. *Металознавство та обробка металів*. 2011. № 2. С. 45–53. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування композитів  $LaB_6$ - $ZrB_2$ , проаналізовано механізми зміцнення спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів в широкому інтервалі температур (*фахове видання*).

7. Dub S.N., Loboda P.I., Bogomol Yu.I., Tolmacheva G.N., Tkach V.N. Mechanical properties of  $HfB_2$  whiskers. *Journal of Superhard Materials*. 2013. №35. P. 234–241. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання композитів  $LaB_6$ - $HfB_2$ , досліджено структуроутворення (*входить до наукометричної бази даних Scopus*).

8. Dub S.N., Sichkar S.M., Bilous V., Tolmachova G.N., Loboda P.I., Bogomol I., Kysla G.P. Mechanical properties of single crystals of transition metals diborides  $TMB_2$  (TM = Sc, Hf, Zr, Ti). Experiment and theory. *Journal of Superhard Materials*. 2017. №39. P. 308–318. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання композитів  $LaB_6$ - $Me^{IV}B_2$ , досліджено структуроутворення (*входить до наукометричної бази даних Scopus*).

9. Bogomol I., Nishimura T., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. High-temperature Strength of Directionally Solidified Boride Eutectics. 3rd International Congress on Ceramics. Osaka, Japan. 2010. *Особистий внесок здобувача*: вирощування спрямовано армованих композитів, дослідження структуроутворення та механізмів зміцнення при кімнатній та високій температурах.
10. Karpuschewski B., Loboda P., Scheffler M., Emmer T., Schmidt K., Bogomol I., Chaika D. Neue verstärkte eutektische Keramik für Schneidwerkzeuge. *Effizienz, Präzision, Qualität, Magdeburger Maschinenbau-Tage, 11*. ISBN 978-3-940961-90-7. P. 1–10. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання композитів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  та  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ , досліджено структуроутворення та механічні властивості (іноземне видання).
11. Кобилінський Ю.В., Болбут В.В., Богомол Ю.І., Лобода П.І. Вплив термічної обробки на механічні властивості та на внутрішні напруження в спрямовано закристалізованому евтектичному сплаві  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ . VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Нові матеріали і технології в машинобудуванні». 2016. С. 77–78. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування армованих композитів та розрахунок внутрішніх напружень.
12. Bogomol I. High-temperature mechanical behaviour of the directionally solidified ceramic eutectics. 4th International Conference on Engineering Technology and Applied Sciences ICETAS 2019. Kyiv, Ukraine. 2019. P. 76. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано армованих композитів, досліджено структуроутворення, механічні характеристики та механізми зміцнення при кімнатній та високій температурах.
13. Bogomol I. High-temperature mechanical behaviour of the directionally solidified ceramic eutectics. 2019 International Conference on the Cooperation and Integration of Industry, Education, Research, and Application. Nanchang, China. 2019. P. 38–39. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування армованих композитів, досліджено структуроутворення та механічні властивості.



## ВИСНОВКИ

1. Розроблені фізико-хімічні основи створення нових ізотропних армованих керамічних боридних матеріалів для роботи в екстремальних умовах експлуатації, які базуються на наступних принципах:
  - для зменшення діаметра волокон, що формуються під час кристалізації розплавів квазібінарних евтектичних сплавів запропоновано легування четвертим компонентом кремнієм або алюмінієм, для зменшення величини концентраційної складової переохолодження, та, відповідно, діаметра волокон в 2-3 рази;
  - запропоновано застосовувати накладання механічних коливань для збільшення однорідності розподілу за розмірами волокон армуючої фази композитів та зміни їх морфології, що збільшує зусилля руйнування композитів майже вдвічі внаслідок унеможливлення їх витягування з матриці без руйнування;
  - під час спрямованої кристалізації запропоновано застосовувати великі швидкості кристалізації 10-20 мм/хв., що спричиняє формування комірчастої мікроструктури та зменшує зусилля руйнування кристалів композиційного матеріалу в процесі виготовлення порошків шляхом механічного подрібнення;
  - запропоновано синтезувати анізотропну кераміку із порошків отриманих подрібненням кристалів спрямовано закристалізованих в умовах безтигельної зонної плавки порошкових заготовок із суміші порошків тугоплавких сполук пористістю 45-50% з анізотропною мікроструктурою та відцентровим плазмовим розпиленням з ізотропною мікроструктурою;
  - для формування ізотропної за макроструктурою та властивостями кераміки запропоновано та реалізовано іскро-плазмове спікання порошків із армованих керамічних матеріалів отриманих подрібненням та розпиленням квазібінарних розплавів евтектичних сплавів, що дозволило виготовити щільну безпористу конструкційну кераміку для роботи в умовах ударної взаємодії;
  - з метою активації процесів ущільнення шляхом збільшення контактних напружень та формування армованих границь зерен, запропоновано

застосовувати порошки з оголеними волокнами на поверхні та сумішею порошків армованої кераміки з частинками порошку матричної фази композиту мікронних розмірів.

2. Встановлені закономірності формування мікроструктури армованих композиційних матеріалів під час спрямованої кристалізації розплавів евтектичних сплавів дозволяють на основі принципу мінімального переохолодження керувати розміром і кількістю армуючої фази та досягати мінімально можливого діаметру волокон із дибориду 0,15 мкм шляхом створення концентраційного переохолодження за рахунок як розбавлення розплаву евтектичного сплаву четвертим компонентом (кремнієм, алюмінієм) так і в результаті керування кінетичними параметрами перемішування та швидкості руху фронту кристалізації.

Доведено, що теплові властивості матриці керамічного матеріалу накладають обмеження на величину кінетичного теплового переохолодження розплаву, що навіть в умовах розбризкування розплаву на краплі розмірами 50-100 мкм не дозволяють отримати однорідну мікроструктуру по всьому поперечному перетину закристалізованої частинки порошку. На основі цих досліджень для створення евтектичних композитів з високими механічними властивостями, що формується за рахунок високої концентрації та малого розміру армуючих включень, рекомендовано реалізувати максимальну швидкість кристалізації розплаву евтектичного сплаву, яка реалізується під час охолодження крапель розплаву меншими за 50 мкм.

3. Встановлені основні кінетичні закономірності ущільнення армованих керамічних матеріалів в умовах іскро-плазмового спікання, які полягають в інтенсивному ущільненні на першій стадії, що реалізується внаслідок пластичної деформації матеріалу частинок в місці контакту та більш щільної укладки в результаті проковзування, дифузійно-в'язкого механізму спікання на другому етапі з мінімальною швидкістю ущільнення, та зернограничного проковзування на третій стадії, яке активується пластичною деформацією в місці контакту між частинками при температурах більших за 0,8 від температури плавлення і появою рідинної фази. Запропоновано активувати ущільнення на найбільш повільній стадії

ущільнення за дифузійно-в'язким механізмом застосуванням частинок порошку з оголеними волокнами для збільшення контактних напружень та введенням в порошки армованої кераміки до 30 % мас частинок порошку матричної фази з розміром частинок менше або рівно 1 мкм. Це дозволило отримувати щільну практично безпористу ізотропну армовану кераміку  $V_4C$  з максимальною міцністю 407,2 МПа та сформулювати основні фізико-хімічні принципи одержання полікристалічних евтектичних сплавів ізотропних на макрорівні і анізотропних на мікрорівні.

4. Встановлено вплив легування на механічні властивості армованих композиційних матеріалів одержаних методом безтигельної зонної плавки. Показано, що легування СЗЕС систем  $LaB_6-Me^{IV}B_2$  та  $V_4C-Me^{IV}B_2$  кремнієм та алюмінієм сприяє подрібненню їх структури і підвищенню механічних властивостей як при кімнатній, так і при підвищених температурах випробувань. Міцність на згин легованих композитів при цьому збільшується майже на 30 % для сплаву  $LaB_6-TiB_2$  і майже в 2 рази для сплаву  $V_4C-TiB_2$  за рахунок зменшення розміру та збільшення кількості волокон.
5. Встановлено, що підвищення міцності композиційного матеріалу, що представляє собою монокристалічну матрицю із однієї тугоплавкої сполуки армовану монокристалічними включеннями іншої тугоплавкої сполуки, обумовлене зростанням пластичності монокристалічних волокон по мірі збільшення температури випробувань та реалізацією механізмів зернограничного (на поверхні розділу волокно-матриця) та деформаційного зміцнення волокон. Найвищі значення міцності мають композиційні матеріали у яких системи проковзування матричної та армуючої фаз в найбільшій мірі співпадають.
6. Встановлено вплив кінетичних параметрів процесу кристалізації та природи фазових складових композитів на величину пружних напружень, як макро в кристалі, так і мікро в матриці та волокнах. Доведено, що по мірі зростання швидкості кристалізації евтектичного сплаву величина напружень в матричній фазі та волокнах зростає, причому більші напруження

формується в композитах з більшою різницею в величині коефіцієнтів теплового розширення. Макронапруження, що виникають внаслідок кривизни фронту кристалізації можуть перевищувати мікронапруження і, відповідно, формувати і в волокні, і в матриці мікронапруження одного знаку, що різко зменшує міцність композиту в цілому. Запропоновано для зняття напружень відпалювати керамічні армовані матеріали при температурах  $0,5-0,6 T_{пл}$ , що дозволяє реалізувати максимальні механічні характеристики композитів обумовлені природою, хімічним та фазовим складом, атомно-кристалічною будовою та геометричними розмірами армуючої фази та матриці композиту.

7. Виявлена закономірність пластичної деформації монокристалічних волокон диборидів перехідних металів. Показано, що по мірі збільшення ступеня деформації волокна, збільшується кількість систем проковзування дислокацій, які перетинаються, що призводить до деформаційного зміцнення монокристалічного волокна.
8. Синтезовано нові ізотропні армовані керамічні та металокерамічні матеріали з підвищеними фізико-механічними та експлуатаційними характеристиками поліфункціонального застосування, які пройшли випробування у виробничих умовах промислових підприємств та рекомендовані до широкомасштабного впровадження:
  - розроблено новий керамічний матеріал для ущільнень обертових гідроциліндрів, який забезпечує роботу гідросистеми під тиском 30 МПа до температур 650 °С та швидкості обертання 1500 об/хв. і рекомендований до застосування в сільськогосподарській та спецтехніці;
  - розроблений конструкційний матеріал із армованої кераміки на основі карбіду бору та металокераміки системи Mo-Si-B, які здатні працювати в умовах високих температур та навантажень, і є перспективними для виготовлення корпусів реактивних двигунів корекції орбіти космічних літальних апаратів;
  - розроблено новий інструментальний матеріал із ізотропної кераміки  $B_4C-TiB_2$ , що дозволяє збільшити швидкості обробки різанням більше ніж в 2 рази за

традиційні із оксиду алюмінію з карбідом титану, за рахунок вищої теплопровідності та в 1,5-2 рази вищої твердості і температури деградації механічних властивостей;

- розроблено нові металокерамічні матеріали з матрицею із титану армованою волокнами із бориду титану, що мають ефект самозаточування і не менше ніж в 5 разів вищий строк експлуатації в порівнянні з ножами із сталі 65Г під час різання картону в промислових умовах експлуатації;
- розроблено керамічні пластини для композиційної броні, використання яких для виготовлення бронежилетів забезпечило непробивність під час взаємодії із бронебійною кулею, що летить зі швидкістю 840-850 м/с з відстані 10 метрів, і може використовуватись для виготовлення бронежилетів 6 класу захисту, а також композиційної броні для захисту військової та цивільної техніки. При цьому вагові характеристики броні не поступаються кращим світовим зразкам.

Ці матеріали щодо міцності та в'язкості руйнування не поступаються сплавам ВК, а за модулем пружності та твердістю перевищують їх у 2-3 рази і представляють собою новий клас ізотропних керамічних композиційних матеріалів інструментального, конструкційного та спеціального призначення, здатних працювати без помітної деградації структури до температури 2000 °С.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Chadwick G.A. Eutectic Alloy Solidification. *Progress in Materials Science*. 1963. №12. P. 99-182.
2. Ashbrook R.L. Directionally solidified ceramic eutectics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1977. №60. P. 428-435.
3. Hogan L.M., Kraft R.W., Lemkey F.D. Advances in Materials Research. Vol. 5. Edited by Herbert Herman. Wiley-Interscience : New York, 1971. 345 p.
4. Chen W.-T., White R.M., Goto T., Dickey E.C. Directionally Solidified Boride and Carbide Eutectic Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2016. №99. P. 1837-1851.
5. Stubican V.S. and Bradt R.C. Eutectic Solidification in Ceramic systems. *Annual Review in Materials Science*. 1981. №11. P. 267-297.
6. Chalmers B. Principles of Solidification. Wiley & Sons : New York, 1964. 324 p.
7. Mollard F.R., Flemings M.C. Growth of Composites from the Melt: II Trans. 1967. *AIME*. №239. P. 1534-1546.
8. Flemings M.C. Solidification Processing. *Mefull. Trans.* 1974. №5. P. 2121-2134.
9. Llorca J., Orera V.M. Directionally solidified eutectic ceramic oxides. *Progress in Materials Science*. 2006. №51. P. 711–809.
10. Лобода П.І. Спрямовано закристалізовані бори́ди. К. : Праймдрук, 2012. 395 с.
11. Bogomol I., Loboda P. Chapter 10 “Directionally solidified ceramic eutectics for high-temperature applications” in book “MAX Phases and Ultra-High Temperature Ceramics for Extreme Environments” edited by J. Low and Y. Sakka. IGI Global, 2013. P. 303-322.
12. Hunt J.D., Chilton J.P. Lamella → Rod Transition in Binary Eutectics. *J. Inst. Mer.* 1963. №91. P. 338-342.

13. Farmer S.C., Sayir A. Tensile strength and microstructure of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$  hypo-eutectic fibers. *Engineering Fracture Mechanics*. 2002. №69. P. 1015–1024.
14. Argon A., Yi J., Sayir A. Creep resistance of directionally solidified ceramic eutectics of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{c-ZrO}_2$  with sub-micron columnar morphologies. *Materials Science and Engineering A*. 2001. №319–321. P. 838–842.
15. Sayir A., Farmer S.C. The effect of the microstructure on mechanical properties of directionally solidified  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  eutectic, *Acta Materialia*. 2000. №48. P. 4691–4697.
16. De la Fuente G.F., Diez J.C., Angurel L.A., Peña J., Sotelo A., Navarro R. Wavelength dependence in laser floating zone processing. A case study with Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductors. *Advanced Materials*. 1995. №7. P. 853–856.
17. Peña J.I., Merino R.I., Harlan N.R., Larrea A., De la Fuente G.F., Orera V.M. Microstructure of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  doped  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$  eutectics grown by the laser floating zone method. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002. №22. P. 2595–2602.
18. Demirskyi D., Sakka Y. In Situ Fabrication of  $\text{B}_4\text{C--NbB}_2$  Eutectic Composites by Spark–Plasma Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*. 2014. №97. P. 2376–2378.
19. Demirskyi D., Sakka Y., Vasylykiv O. High-Strength  $\text{B}_4\text{C--TaB}_2$  Eutectic Composites Obtained via in situ by Spark Plasma Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*. 2016. №99. P. 2436–2441.
20. Demirskyi D., Vasylykiv O. Analysis of the high-temperature flexural strength behavior of  $\text{B}_4\text{C--TaB}_2$  eutectic composites produced by in situ spark plasma sintering. *Materials Science & Engineering A*. 2017. №697. P. 71–78.
21. Demirskyi D., Sakka Y., Vasylykiv O. Consolidation of  $\text{B}_4\text{C--VB}_2$  eutectic ceramics by spark plasma sintering. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2015. №123. P. 1051–1054.



22. Demirskyi D., Vasylykiv O. Mechanical properties of SiC–NbB<sub>2</sub> eutectic composites by in situ spark plasma sintering. *Ceramics International*. 2016. №42. P. 19372-19385.
23. Rudolph P., Fukuda T. Fiber crystal growth from the melt. *Crystal Research and Technology*. 1999. №34. P. 3-40.
24. Rudolph P., Yoshikawa A., Fukuda T. Studies on meniscus and diameter stability during the growth of fiber crystals by the micro-pulling-down method. *Japanese Journal of Applied Physics. Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*. 2000. №39. P. 5966-5969.
25. Lee J.H., Yoshikawa A., Fukuda T., Waku Y. Growth and characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/ZrO<sub>2</sub> ternary eutectic fibers. *Journal of Crystal Growth*. 2001. №231. P. 115-120.
26. Borodin V.A., Reznikov A.G., Starostin M.Yu., Steriopolo T.A., Tatarchenko V.A., Chernyshova L.I., Yalovets T.N. Growth of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eutectic composite by Stepanov technique. *Journal of Crystal Growth*. 1987. №82. P. 177-181.
27. Calderón-Moreno J.M., Yoshimura M. Nanocomposites from melt in the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–YAG–ZrO<sub>2</sub>. *Scripta Materialia*. 2001. №44. P. 2153-2156.
28. Isobe T., Omori M., Uchida S., Sato T., Hirai T. Consolidation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) eutectic powder prepared from induction-melted solid and strength at high temperature. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002. №22. P. 2621–2625.
29. Bogomol I., Grasso S., Nishimura T., Sakka Y., Loboda P., Vasylykiv O. Hard polycrystalline eutectic composite prepared by spark plasma sintering. *Ceramics International*. 2012. №38. P. 3947–3953.
30. Balasubramaniam S., Keshavan H., Cannon W.R. Sinter forging of rapidly quenched eutectic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-glass powders. *Journal of the European Ceramic Society*. 2005. №25. P. 1359–1364.
31. Suffner J., Sieger H., Hahn H., Dosta S., Cano I.G., Guilemany J.M., Klimczyk P., Jaworska L. Microstructure and mechanical properties of near-eutectic

- ZrO<sub>2</sub>–60 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produced by quenched plasma spraying. *Materials Science and Engineering A*. 2009. №506. P. 180–186.
32. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе: Справ. издание. Челябинск : Металлургия, 1989. 368 с.
33. Лобода П.И., Пожитько С.К., Шлюко В.Я. Физико-механические свойства направлено закристаллизованных сплавов систем LaB<sub>6</sub>-Me<sup>IV</sup>B<sub>2</sub>. Бориды и материалы на их основе: Сб. науч. тр. Киев: ИПМ НАН Украины, 1994. С. 87-94.
34. Орданьян С.С. О закономерностях взаимодействия в системах Me<sup>IV,V</sup>C-Me<sup>IV,V</sup>B<sub>2</sub>. *Неорганические материалы*. 1980. Т.16. №8. С.1407-1411.
35. Орданьян С.С., Николаева Е.Е., Козловский Л.В. Взаимодействие в системе LaB<sub>6</sub>-MeB<sub>2</sub>. *Неорганические материалы*. 1984. Т.20. №11. С. 1821 - 1824.
36. Loboda P.I., Bogomol Yu.I. The thermal stability of the directionally reinforced boride ceramics microstructure. *Ceramics*. 2002. №69. P. 117-124.
37. Падерно Ю.Б., Падерно В.Н., Дяченко Л.И., Филиппов В.Б., Мартыненко А.Н. Монокристаллические волокна диборидов переходных металлов. *ДАНУ*. 1992. №6. С. 72-75.
38. Падерно Ю.Б., Падерно В.Н., Дяченко Л.И., Филиппов В.Б., Мартыненко А.Н. Микроструктура и кристаллография направленно закристаллизованных эвтектик LaB<sub>6</sub>-Me<sup>IV</sup>B<sub>2</sub>. *ДАНУ*. 1992. №4. С. 65-68.
39. Падерно Ю.Б., Падерно В.Н., Дяченко Л.И., Филиппов В.Б., Мартыненко А.Н. Особенности структурообразования эвтектических сплавов боридов d – и f- переходных металлов. *Порошковая металлургия*. 1992. №8. С. 73–80.
40. Лобода П.И. Зонная плавка порошковых тугоплавких материалов. *Проблемы специальной металлургии (Вакуумно-индукционная плавка)*. 1999. №2. С. 59-71.

41. Падерно Ю.Б., Падерно В.Н., Филиппов В.Б. Направленно армированные керамические упрочнённые волокнами боридные композиты. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2000. №11. С. 2–7.
42. Лобода П.І. Фізико-хімічні основи створення нових боридних матеріалів для електронної техніки і розробка керамічних катодних вузлів з підвищеною ефективністю. Дис. д.т.н.: 05.16.06. К., 2004. 512 с.
43. Deng H., Dickey E.C., Paderno Y., Paderno V., Filippov V., Sayir A. Crystallographic characterization and indentation mechanical properties of  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  directionally solidified eutectics. *Journal of Materials Science*. 2004. №39. P. 5987–5994.
44. Лобода П.І. Физико-химическая модель бестигельной зонной плавки порошковых материалов с движущимся растворителем примесей. *Процессы литья (Новые методы и прогрессивные технологии литья)*. 1999. №1. С. 65-73.
45. Курц В., Зам П.Р. Направленная кристаллизация эвтектических материалов. М : Металлургия, 1980. 272 с.
46. Loboda P.I., Chernega D.F. The Influence of a melt agitation on stability of thermal requirements of growth and perfection of structure of the directly crystallized monocrystals. Rematuelle, France. 2002. P. 395-400.
47. Revcolevschi A., Dhalenne G., Michel D. External and internal interfaces of metal oxides. *Materials Science Forum*. 1988. №29. P. 173-198.
48. Mazerolles L., Michel D., Hytch M.J. Microstructures and interfaces in directionally solidified oxide-oxide eutectics, *Journal of the European Ceramic Society*. 2005. №25. P. 1389-1395.
49. Harlan N.R., Merino R.I., Peña J.I., Larrea A., Orera V.M., Gonzalez C. *Journal of American Ceramic Society*. 2002. №85. P. 2025-2032.
50. Brewer L.N., Peascoe R.A., Hubbard C.R., Dravid V.P. Residual stress distributions in the solid solution eutectic,  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}/\text{ZrO}_2(\text{CaO})$  *Journal of the American Ceramic Society*. 2003. №86. P. 2188-2194.

- 51.Dickey E.C., Dravid V.P., Hubbard C.R. Interlamellar Residual Stresses in Single Grains of NiO-ZrO<sub>2</sub>(Cubic) Directionally Solidified Eutectics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1997. №80. P. 2773-2779.
- 52.Dickey E.C., Frazer C.S., Watkins R.R., Hubbard C.R. Residual Stresses in High-Temperature Ceramic Eutectics. *Journal of the European Ceramic Society*. 1999. №19. P. 2503-2510.
- 53.Pardo J.A., Merino R.I., Orera V.M., Peña J.I., González C., Pastor J.Y., Llorca J. Piezospectroscopic study of residual stresses in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> directionally solidified eutectics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2000. №83. P. 2745-2753.
- 54.Orera V.M., Cemborain R., Merino R.I., Peña J.I., Larrea A. Piezo-spectroscopy at low temperatures: residual stresses in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eutectics measured from 77 to 350 K. *Acta Materialia*. 2002. №50. P. 4677-4683.
- 55.Merino R.I., Peña J.I., Harlan N.R., De La Fuente G.F., Larrea A., Pardo J.A., Orera V.M., Pastor J.Y., Poza P, Llorca J. Phase distribution, residual stresses and mechanical properties of melt growth Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eutectics. *Ceram Eng Sci Proc*. 2002. №23. P. 663.
- 56.Llorca J., Pastor J.Y., Poza P., Peña J.I., de Francisco I., Larrea A., Orera V.M. Influence of the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Content and Temperature on the Mechanical Properties of Melt-Grown Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Eutectics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2004. №87. P. 633.
- 57.Ciacchi L.C., Gregori G., Lughi V., Rossi A., Sergo V. Piezo-spectroscopy: a materials science perspective. *Recent Res Devel Appl Spectrosc*. 1999. №2. P. 243.
- 58.Nemat-Nasser S., Hori M. Micromechanics: overall properties of heterogeneous materials. 2nd ed. Amsterdam : North Holland, 1999. 432 p.
- 59.Torquato S. Random heterogeneous materials. New York : Springer, 2001. 274 p.

60. Mori T, Tanaka K. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metallurgica*. 1973. №21. P. 571-574.
61. Benveniste Y. A new approach to the application of Mori-Tanaka's theory in composite materials. *Mechanics of Materials*. 1987. №6. P. 147-157.
62. Hill R. Continuum micro-mechanics of elastoplastic polycrystals. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 1965. №13. P. 89-101.
63. Benveniste Y., Dvorak G.J., Chen T. On diagonal and elastic symmetry of the approximate effective stiffness tensor of heterogeneous media. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 1991. №39. P. 927-946.
64. Peña J.I., Larson M., Merino R.I., de Francisco I., Orera V.M., Llorca J. Processing, microstructure and mechanical properties of directionally solidified  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-ZrO}_2$  ternary eutectics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2006. №26. P. 3113–3121.
65. Eshelby J.D. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. *Proc R Soc Lond A*. 1957. №252. P. 376-393.
66. Hyer M.W. Stress analysis of fiber-reinforced materials. New York : McGraw-Hill, 1997. 312 p.
67. Oliete P.B., Peña J.I., Larrea A., Orera V.M., Llorca J., Pastor J.Y., Martin A., Segurado J. Ultra-High-Strength Nano-fibrillar  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-YSZ}$  Eutectics, *Advanced Materials*. 2007. №19. P. 2313–2318.
68. Lee J.H., Yoshikawa A., Fukuda T., Waku Y. Growth and characterization of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$  ternary eutectic fibers. *Journal of Crystal Growth*. 2001. №231. P. 115-120.
69. Waku Y., Sakata S.I., Mitani A., Shimizu K., Hasebe M. Temperature dependence of flexural strength and microstructure of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$  ternary melt growth composites. *Journal of Materials Science*. 2002. №37. P. 2975-2982.
70. Pardo J.A., Peña J.I., Merino R.I., Cases R., Larrea A., Orera V.M., Spectroscopic properties of  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  doped glasses with the  $0.8\text{CaSiO}_3\text{-}$

- 0.2Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> eutectic composition. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2002. №298. P. 23-31.
- 71.Waku Y., Nakagawa N., Wakamoto T., Ohtsubo H., Shimizu K., Kohtoku Y.,  
A ductile ceramic eutectic composite with high strength at 1,873 K. *Nature*.  
1997. №389. P. 49-52.
- 72.Waku Y., Sakuma T. Dislocation mechanism of deformation and strength of  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–YAG single crystal composite at high temperature above 1500 °C.  
*Journal of the European Ceramic Society*. 2000. №20. P. 1453–1458.
- 73.Hull D., Bacon D.J. Introduction to Dislocations. Butterworth : London, 4th ed.  
2001. 357 p.
- 74.Waku Y., Nakagawa N., Wakamoto T., Ohtsubo H., Shimizu K., Kohtoku Y.  
High-temperature strength and thermal stability of a uni-directionally solidified  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG eutectic composite. *Journal of Materials Science*. 1998. №33. P.  
1217– 1225.
- 75.Yi J., Argon A.S., Sayir A. Internal stresses and the creep resistance of the  
directionally solidified ceramic eutectics. *Materials Science and Engineering*  
A. 2006. №421. P. 86–102.
- 76.Ramirez-Rico J., Pinto-Gomez A.R., Martinez-Fernandez J., de Arellano-  
Lopez A.R., Oliete P.B., Peña J.I., Orera V.M. High-temperature plastic  
behaviour of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> directionally solidified eutectics. *Acta*  
*Materialia*. 2006. №54. P. 3107–3116.
- 77.Blumenthal W.R., Phillips D.S. High-temperature deformation of single-crystal  
yttrium-aluminum garnet (YAG). *Journal of the American Ceramic Society*.  
1996. №79. P. 1047-1052.
- 78.Harada Y., Suzuki T., Hirano K., Nakagawa N., Waku Y. Environmental  
effects on ultra-high temperature creep behavior of directionally solidified  
oxide eutectic ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2005. №25.  
P. 1275-1283.

- 79.Hirano K. Application of eutectic composites to gas turbine system and fundamental fracture properties up to 1700 °C. *Journal of the European Ceramic Society*. 2005. №25. P. 1191-1199.
- 80.Ardel A.J. Computer-aided design of high temperature materials. New York : Oxford University Press, 1999. 441 p.
- 81.Yang J.-M., Jeng S.M., Chang S. Fracture behavior of directionally solidified  $Y_3Al_5O_{12}/Al_2O_3$  eutectic fiber. *Journal of the American Ceramic Society*. 1996. №79. P. 1218-1222.
- 82.Farmer S.C., Sayir A., Dickerson P.O. In-situ composites: science and technology. Warrendale : TMS, 1993. 276 p.
- 83.Mah T.-I., Keller K.A., Sambasivan S., Kerans R.J. High-temperature environmental stability of the compounds in the  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$  system. *Journal of the American Ceramic Society*. 1997. №80. P. 874-878.
- 84.Chen C.-M., Zhang L.T., Zhou W.C., Hao Z.Z., Jiang Y.J., Yang S.L. Microstructure, mechanical performance and oxidation mechanism of boride in situ composites. *Composites Science and Technology*. 2001. №61. P. 971-975.
- 85.Santiso J., Laukhin V., Garcia G., Figueras A., Balcells L.L., Fontcuberta J. Oxide thin film deposition on eutectic substrates. *Thin Solid Films*. 2002. №405. P. 87-91.
- 86.Dimos D., Chaudhari P., Mannhart J., Le Gones F.K. Orientation Dependence of Grain-Boundary Critical Currents in  $YBa_2Cu_3O_7 - \delta$  Bicrystals. *Phys Rev Lett*. 1988. №61. P. 219-222.
- 87.Santiso J., Laukhin V., Doudkowsky M., Garcia G., Figueras A., Angurel L.A. A New Approach to Obtain Strip-Structured Biepitaxial  $YBa_2Cu_3O_7 - \delta$  Films by Using Ca-Stabilized Zirconia- $CaZrO_3$  Eutectic Substrates. *Advanced Materials*. 2000. №12. P. 116-119.
- 88.Minh N.Q. Ceramic Fuel Cells. *Journal of the American Ceramic Society*. 1993. №76. P. 563-569.
- 89.Steel B.C.H., Heinzl A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature* 2001. №414. P. 345-352.



90. Ivers-Tiffée E., Weber A., Herbrist D. Materials and technologies for SOFC-components. *Journal of the European Ceramic Society*. 2001. №21. P. 1805-1811.
91. Jiang S.P., Duan Y.Y., Love J.G. Fabrication of High-Performance Ni/  $Y_2O_3$  ZrO<sub>2</sub> Cermet Anodes of Solid Oxide Fuel Cells by Ion Impregnation. *Journal of the Electrochemical Society*. 2002. №149. P. A1175-A1183.
92. Merino R.I., Peña J.I., Laguna-Bercero M.A., Larrea A., Orera V.M. Directionally solidified calcia stabilised zirconia–nickel oxide plates in anode supported solid oxide fuel cells. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004. №24. P. 1349-1354.
93. Orera V.M., Peña J.I., Laguna-Bercero M.A., Merino R.I., Larrea A., García G., Ni and Co-ZrO<sub>2</sub> composites produced by Laser Zone Melting. *Ceram Eng Sci Proc*. 2003. №24. P. 181-186.
94. Dickey E.C., David V.P., Hubbard S.C.R. Interlamellar Residual Stresses in Single Grains of NiO–ZrO<sub>2</sub>(cubic) Directionally Solidified Eutectics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1997. №80. P. 2773-2780.
95. Dickey E.C., Fan X., Pennycook S.J. Direct atomic-scale imaging of ceramic interfaces. *Acta Materialia*. 1999. №47. P. 4061-4068.
96. Ishizaki K., Komarneni S., Nauko M. Porous materials process technology and applications. Kluwer : London. UK, 1998. 297 p.
97. Parsons J.D., Yue A.S. Growth of fiber optic eutectics and their applications. *Journal of Crystal Growth*. 1981. №55. P. 470-476.
98. Orera V.M., Larrea A. NaCl-assisted growth of micrometer-wide long single crystalline fluoride fibres. *Optical Materials*. 2005. №27. P. 1726-1729.
99. Kawakami S., Yamada T., Sakakibara S., Tabata H. Preparation of spinel fibers by directional solidification of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> eutectic. *Journal of Crystal Growth*. 1995. №154. P. 193-196.

100. Orera V.M., Merino R.I., Pardo J.A., Larrea A., de la Fuente G.F., Contreras L., Peña J.I. Oxide eutectics: role of interfaces in the material properties. *Acta Physica Slovaca*. 2000. №50. P. 549-557.
101. Orera V.M., Larrea A., Merino R.I., Rebolledo M.A., Valles J.A., Gotor R., Peña J.I. Novel photonic materials made from ionic eutectic compounds. *Acta Physica Slovaca*. 2005. №55. P. 261-269.
102. Logothetis E.M. Science and technology of zirconia. Advances in ceramics. Vol. 3. Columbus : The American Ceramic Society, 1981. P. 224-243.
103. Anthony A.M. Science and technology of zirconia. Advances in ceramics. Vol. 3. Columbus : The American Ceramic Society, 1981. P. 244-265.
104. Merino R.I., Peña J.I., Orera V.M., de la Fuente G.F. Conductivity anisotropy in directionally solidified  $\text{CaZrO}_3$ -CaSZ and MgO-MgSZ eutectics. *Solid State Ionics*. 1997. №100. P. 313-318.
105. Cicka R., Trnovcova V., Starostin M.Yu. Electrical properties of alumina–zirconia eutectic composites. *Solid State Ionics*. 2002. №148. P. 425-429.
106. Hibino, T., Mizutani, K., Yajima, T., Iwahara, H. Evaluation of proton conductivity in  $\text{SrCeO}_3$ ,  $\text{BaCeO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$  and  $\text{SrZrO}_3$  by temperature programmed desorption method. *Solid State Ionics*. 1992. №57. P. 303-306.
107. Merino R.I., Pena J.I., Laguna-Bercero M.A., Larrea A., Orera V.M. Directionally solidified calcia stabilised zirconia-nickel oxide plates in anode supported solid oxide fuel cells. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004. №24. P. 1349-1353.
108. Trnovcova V., Starostin M.Yu., Cicka R., Fedorov P.P., Barta C., Labas V., Sobolev, B.P. Microstructure and fast ionic conduction of inorganic fluoride and oxide eutectic composites prepared from the melt. *Solid State Ionics*. 2000. №136–137. P. 11-17.
109. Paderno Y.B., Paderno V.N., Filippov V.B., Directionally Crystallized Ceramic Fiber-reinforced Boride Composites, *Refract. Ind. Ceram.* 2000. №41. P. 373-378.

110. Taran A., Voronovich D., Oranskaya D., Filipov V., Podshyvalova O. Thermionic emission of  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  quasi-binary eutectic alloy with different  $\text{ZrB}_2$  fibers orientation, *Funct. Mater.* 2013. №20. P. 485-488.
111. Berger M.-H., Back T.C., Soukiassian P., Martinotti D., Douillard L., Fairchild S.B., Boeckl J.J., Filipov V., Sayir A. Local investigation of the emissive properties of  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  eutectics, *Journal of Materials Science*. 2017. №52. P. 5537-5543.
112. Wang Z., Yang X., Zhao J., Zhu Z., Wang Y., Zhang J. Microstructure and properties of directionally solidified  $\text{LaB}_6$  (100)- $\text{ZrB}_2$  eutectic composite prepared by the optical zone melting method. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019. №39. P. 1803-1809.
113. Loboda P.I. Structure and Properties of Reinforced Ceramic Materials Produced by Directional Solidification. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2018. №57. P. 13-26.
114. Эллиот Р. Управление эвтектическим затвердеванием: Пер. с англ. Под ред. Л.С. Швиндлермана. М. : Металлургия, 1987. 352 с.
115. Loboda P. Features of structure formation with zone melting of powder boron-containing refractory materials. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2000. №39. P. 480-486.
116. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Сисоєв М.О., Кисла Г.П. Структура і властивості надтвердих матеріалів на основі псевдобінарних систем боридів, отриманих методом зонної плавки. *Надтверді матеріали*. 2006. №5. С. 30-34.
117. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Соловйова Т.О. Вплив механічних коливань на формування мікроструктури монокристалів та керамічних композитів під час вирощування з розплаву. *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*. 2013. №6. С. 65 – 72.
118. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Соловйова Т.О. Вплив ультразвуку на структуру і властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів. *Металознавство та обробка металів*. 2012. № 4. С. 23-28.

119. Кисла Г.П., Богомол Ю.І., Карасєвська О.П., Криклива І.Ю. Вплив ультразвукової та термічної обробки на структурну досконалість монокристалів  $\text{LaB}_6$ . *Наукові вісті НТУУ „КПІ”*. 2008. №5. С. 67-72.
120. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических приборов: Уч. для вузов. С. : Лань, 2002. 424 с.
121. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Єрмакова Д.І. Структура та властивості спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  легованого кремнієм. *Металлофизика, новейшие технологии*. 2011 №33 С. 361-369.
122. Карпинос Д.М., Тучинский Л.И., Вишняков Л.Р., Новые композиционные материалы. К.: Вища школа. 1977. 321 с.
123. Loboda, P.I. Anisotropy of microhardness of directionally crystallized materials based on lanthanum hexaboride. *Materials Science*. 1999. №35. P. 552-560.
124. Loboda P.I., Kysla H.P., Dub S.M., Karasevs'ka O.P. Mechanical properties of the monocrystals of lanthanum hexaboride, *Materials Science*. 2009. №45. P. 108-113.
125. Martienssen W., Warlimont H. (Eds.) Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data. Springer Berlin Heidelberg : Berlin, 2005. 476 p.
126. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Нестеренко Ю.В., Зміцнення спрямовано армованих композитів в умовах високих температур. *Металознавство та обробка металів*. 2010. №1. С. 17–23.
127. Золотаревский В.С. Механические свойства металлов. Учебник для вузов. 2-е изд. М. : Металлургия, 1983. 352 с.
128. Bogomol I., Badica P., Shen Y., Nishimura T., Loboda P., Vasylykiv O. Room and high temperature toughening in directionally solidified  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  eutectic composites by Si doping. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. №570. P. 94–99.

- 129.Лобода П.І., Богомол Ю.І. Мікромеханічні характеристики спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи  $B_4C-Me^{IV}B_2$ . *Металознавство та обробка металів*. 2006. № 4. С. 33–40.
- 130.Gunjishima I., Akashi T., Goto T. Characterization of Directionally Solidified  $B_4C-TiB_2$  Composites Prepared by a Floating Zone Method. *Mat. Trans.* 2002. №43. P. 712–720.
- 131.Polotai A.V., Foreman J.F., Dickey E.C. Laser Surface Processing of  $B_4C-TiB_2$  Eutectic, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2008. №5. P. 610–617.
- 132.White R.M., Kunkle J.M., Polotai A.V., Dickey E.C. Microstructure and hardness scaling in laser-processed  $B_4C-TiB_2$  eutectic ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011. №31. P. 1227–1232.
- 133.Ye F., Hou Z., Zhang H., Liu L. Densification and Mechanical Properties of Spark Plasma Sintered  $B_4C$  with Si as a Sintering Aid. *Journal of the American Ceramic Society*. 2010. №93. P. 2956–2959.
- 134.Mandal A., Murty B.S., Chakraborty M. Wear behaviour of near eutectic Al–Si alloy reinforced with in-situ  $TiB_2$  particles. *Materials Science and Engineering A*. 2009. №506. P. 27–33.
- 135.Hall E.O. The deformation and ageing of mild steel. III Discussion of results. *Proceedings of the Physical Society, Section B*. 1951. №64 P. 747–753.
- 136.Лобода П.І., Богомол Ю.І. Міцність спрямовано армованих композитів  $B_4C-TiB_2$  при підвищених температурах. Збірн. доп. Міжнародної конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах». Київ, НТУУ «КПІ». 2008.
- 137.Самсонов Г.В., Марковский Л.Я., Жигач А.Ф., Валяшко М.Г. Бор, его соединения и сплавы. К. : Изд-во АН УССР, 1960. 590 с.
- 138.Лобода П.І., Богомол Ю.І., Зима Р.А., Загородня Е.В. Вплив легування алюмінієм на мікроструктуру та мікромеханічні властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів  $LaB_6-TiB_2$ . *Металлофизика, новейшие технологии*. 2011. №33, спецвыпуск. С. 343–350.

139. Богомол Ю.І., Лобода П.І., Головенько Я.Б. Структура та властивості квазіпотрійних спрямовано армованих композитів системи  $B_4C-TiB_2-SiC$ . *Металознавство та обробка металів*. 2015. № 2. С. 37-42.
140. Bogomol I. High-temperature mechanical behaviour of the directionally solidified ceramic eutectics. 2019 International Conference on the Cooperation and Integration of Industry, Education, Research, and Application. Nanchang, China. 2019. P. 38–39.
141. Kruger M., Hasemann G., Bogomol I., Loboda P. Multiphase Mo-Si-B Alloys Processed by Directional Solidification. *Materials Research Society Symposium Proceeding*. 2013. №1516. P. 1684–1689.
142. Hasemann G., Bogomol I., Schliephake D., Loboda P.I., Kruger M. Microstructure and creep properties of a near-eutectic directionally solidified multiphase Mo-Si-B alloy. *Intermetallics*. 2014. №48. P. 28–33.
143. Богомол Ю.І., Попович О.І., Хаземан Г., Крюгер М., Лобода П.І. Структура та властивості спрямовано закристалізованого сплаву системи Mo-8,7Si-18B. *Наукові віснi HTУУ "КПІ"*. 2016. №2. С. 69–76.
144. Hasemann G., Kaplunenko D., Bogomol I., Kruger M. Near-Eutectic Ternary Mo-Si-B Alloys: Microstructures and Creep Properties. *Journal of Metals*. 2016. №68. P. 2847–2853.
145. Упатов М.І., Богомол Ю.І., Болбут В.В., Лобода П.І. Вплив перемішування розплаву на структуру та властивості спрямовано закристалізованого сплаву Mo-17,5Si-8B. *Металознавство та обробка металів*. 2018. № 1. С. 22–29.
146. Li W.J., Tu R., Goto T. Preparation of Directionally Solidified  $B_4C-TiB_2-SiC$  Ternary Eutectic Composites by a Floating Zone Method and Their Properties. *Materials Transactions*. 2005. №46. P. 2067-2072.
147. Udalov Yu. P., Valova E.E., Ordan'yan S.S. Preparation and abrasive properties of eutectic compositions in the system  $B_4C-SiC-TiB_2$ . *Refractories*. 1995. №36. P. 233-234.

148. Ordan'yan S.S., Nesmelov D.D., Danilovich D.P. Revisiting the Structure of SiC-B<sub>4</sub>C-Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub> Systems and Prospects for the Development of Composite Ceramic Materials Based on Them. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2017. №58. P. 545-551.
149. Trevenot F. Boron Carbide. A Comprehensive Review. *Journal of the European Ceramic Society*. 1990. №6. P. 205-225.
150. Burgel R. Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik. 4. Auflage. Vieweg, 2011. 367 p.
151. Kruger M., Saage H., Franz S., Heilmaier M. Mechanisches Legieren von Molybden-Basislegierung für Hochtemperaturabwendungen. Magdeburg : OvGU, 2007. 241 p.
152. Kruzic J.J., Schneibel J.H., Ritchie R.O. Ambient- to Elevated-Temperature Fracture and Fatigue Properties of Mo-Si-B Alloys: Role of Microstructure. *Metallurgical and materials transactions A*. 2005. №36 A. P. 2393-2402.
153. Kryklyva I.Yu., Dudka O.I., Halmaer M. Alloys of system Mo-Si-B. *Physics and chemistry of solid state*. 2011. №12. P. 365-369.
154. Schneibel J.H. High temperature strength of Mo-Mo<sub>3</sub>Si-Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> Molybdenum silicides. *Intermetallics*. 2003. №11. P. 1-8.
155. Bogomol I., Nishimura T., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. High-temperature Strength of Directionally Reinforced LaB<sub>6</sub>-TiB<sub>2</sub> Composite. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. №505. P. 130-134.
156. Bogomol I., Nishimura T., Nesterenko Yu., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. The Bending Strength Temperature Dependence of the Directionally Solidified Eutectic LaB<sub>6</sub>-ZrB<sub>2</sub> Composite. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. №509. P. 6123-6129.
157. Grasso S., Sakka Y., Maizza G. Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2009. №10. P. 1–24.
158. Райченко А.И. Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока. М. : Metallurgy, 1987. 128 с.



159. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Марич М.В. Структура та властивості евтектичного композиту  $B_4C-TiB_2$ , одержаного електророзрядним спіканням. *Металознавство та обробка металів*. 2011. № 4. С. 35–42.
160. Vasylykiv O., Borodianska H., Sakka Y., Bogomol I., Loboda P., Grasso S., Tok A.I.Y., Ma J., Badica P. Light-weight composites obtained by Spark Plasma Sintering: recent progress. *Materials Integration*. 2012. №25. P. 67–74.
161. Bogomol I., Borodianska H., Zhao T., Nishimura T., Sakka Y., Loboda P., Vasylykiv O. Dense and tough  $(B_4C-TiB_2)-B_4C$  ‘composite within a composite’ by spark plasma sintering. *Scripta Materialia*. 2014. №71. P. 17–20.
162. Гусарова І.О., Потапов О.М., Солодкий Є.В., Богомол Ю.І. Одержання композиту  $B_4C-TiB_2$  з ізотропною евтектичною мікроструктурою та його властивості. *Порошкова металургія*. 2018. №03/04. С. 108-116.
163. Спосіб отримання керамічних полікристалічних матеріалів на основі карбіду бору методом електророзрядного спікання: пат. 87076 Україна, № u201307486; заявл. 12.06.2013; опубл. 27.01.2014, Бюл. № 2.
164. Спосіб отримання керамічного бронематеріалу на основі карбіду бору та дибориду титану: пат. 114502 Україна, № u201609558; заявл. 16.09.2016; опубл. 10.03.2017, Бюл. № 5.
165. Антоненко О.О., Богомол Ю.І. Дослідження властивостей і структури металокерамічних композитів системи  $B_4C-TiB_2-Al$  / Збірка тез доповідей XII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених “Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп’ютерного конструювання матеріалів, 18 - 19 квітня 2019 року Київ, Україна, С. 183-185.
166. Антоненко О.О., Богомол Ю.І. Дослідження властивостей і структури металокерамічних композитів системи  $B_4C-TiB_2-Cu$  / Матеріали XI Міжнародної науково-технічної конференції «Нові матеріали і технології в машинобудуванні», КПІ ім. Ігоря Сікорського, м. Київ, 30-31 травня 2019 р., С. 21.

167. Загородня Е.В., Лобода П.І., Богомол Ю.І., Солодкий Є.В., Зима Р.А. Мікроструктура та механічні властивості евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{--TiB}_2$  одержаного електророзрядним спіканням. *Металофізика і новітні технології*. 2011. т. 33. Спецвипуск. С. 351–360.
168. Спосіб отримання керамічних евтектичних полікристалічних матеріалів методом електророзрядного спікання: пат. 74036 Україна, № u201205104; заявл. 24.04.2012; опубл. 10.10.2012, Бюл. № 19.
169. Орован Е. Классическая дислокационная теория хрупкого разрушения. М. : Металлургия, 1963. 170 с.
170. Rice R.W. Mechanical Properties of Ceramics and Composites. Grain and Particle Effects. CRC Press; 1st edition, 2000. 695 p.
171. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Білий О.І. Структура та властивості розпиленних порошків евтектичного сплаву  $\text{B}_4\text{C--TiB}_2$ . *Металознавство та обробка металів*. 2015. № 3. С. 46-52.
172. Loboda P.I., Soloviova T.O., Bogomol Yu.I., Remizov D.O., Bilyi O.I. Effect of the Crystallization Kinetic Parameters on the Structure and Properties of a Eutectic Alloy of the  $\text{LaB}_6\text{--TiB}_2$  System. *Journal of Superhard Materials*. 2015, № 37. P. 394–401.
173. Спосіб отримання керамічних евтектичних порошків на основі гексабориду лантану методом відцентрового плазмового розпилення: пат. 99564 Україна, № u201414167; заявл. 30.12.2014; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 11.
174. Спосіб отримання керамічних евтектичних порошків на основі карбіду бору методом відцентрового плазмового розпилення: пат. 99563 Україна, № u201414166; заявл. 30.12.2014; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 11.
175. Apparatus for the preparation of metal powders: pat. 2795819 USA, Serial № 451724; appl. 23.08.1954; Patented. 18.07.1957.
176. Method and apparatus for making powders: pat. 3099041 USA, Serial № 94299; appl. 08.03.1961; Patented. 30.07.63.

177. Степанчук А.М. Теоретичні та технологічні основи отримання порошків металів, сплавів і тугоплавких сполук: Підручник. К. : НТУУ «КПІ», 2006. 353 с.
178. Trosnikova I.Yu., Loboda P.I., Karasevska O.P., Bilyi O.I. Effect of the Cooling Rate During Melt Solidification on the Structure and Properties of WC–W<sub>2</sub>C. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2014. №52. P. 674-679.
179. Bogomol I., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. Mechanism of nucleation and growth of directionally crystallized alloys of the B<sub>4</sub>C–MeB<sub>2</sub> system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. №490. P. 557–561.
180. Bogomol I., T. Nishimura, Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. Microstructure and high-temperature strength of B<sub>4</sub>C–TiB<sub>2</sub> composite prepared by a crucibleless zone melting method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. №485. P. 677-681.
181. Bogomol I., Nishimura T., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. High-temperature Strength of Directionally Solidified Boride Eutectics. 3rd International Congress on Ceramics. Osaka, Japan. 2010.
182. Tkachenko Yu., Yurchenko D., Sul'zhenko V., Oleinik G., Vereshchaka V. Temperature effect on bending strength of hot pressed boron carbide materials. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2007. №46. P. 254-260.
183. Ткаченко Ю.Г., Бритун В.Ф., Юрченко Д.З. Формирование структуры и фазового состава при горячем прессовании смесей порошков карбида бора и алюминия. *Порошковая металлургия*. 2011. №3/4. С. 98-108.
184. Кислый П.С., Кузенкова М.А., Боднарук Н.И., Грабчук Б.Л. Карбид бора. Киев : Наукова думка, 1988. 216 с.
185. <http://hardprom.ru/mesh-trub/d/1/index.html>
186. Hayun S., Frage N., Dariel M.P. The Morphology of Ceramic Phases in B<sub>x</sub>C–SiC–Si Infiltrated Composites. *Journal of Solid State Chemistry*. 2006. №179. P. 2875–2879.
187. Vasylykiv O., Borodianska H., Badica P., Grasso S., Sakka Y., Tok A., Su L., Bosman M., Ma J. High Hardness B<sub>a</sub>C<sub>b</sub>–(B<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/BN) Composites with 3D

- Mesh-Like Fine Grain-Boundary Structure by Reactive Spark Plasma Sintering. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2012. №12. P. 959-965.
- 188.Badica P., Borodianska H., Xie S., Zhao T., Demirskyi D., Li P., Tok A.I.Y., Sakka Y., Vasylyuk O. Toughness control of boron carbide obtained by spark plasma sintering in nitrogen atmosphere. *Ceramics International*. 2014. №40. P. 3053–3061.
- 189.Matkovich V. Boron and Refractory Borides. Berlin : Springer-Verlag, 1977. 322 p.
- 190.Suri A.K., Subramanian C., Sonber J.K., Murthy T. Synthesis and consolidation of boron carbide: a review. *International Materials Reviews*. 2010. №55. P. 4–40.
- 191.Belitskus D. Fiber and Whisker Reinforced Ceramics for Structural Applications. Marcel Dekker, Inc. : New York, 1993. 432 p.
- 192.Григорьев О.Н., Дубовик Т.В., Бега Н.Д. Свойства спеченных керамических материалов на основе нитрида и карбида бора. *Порошковая металлургия*. 2007. №1/2. С.58-63.
- 193.Mashhadi M., Taheri-Nassaj E., Sglavo V.M. Effect of Al addition on pressureless sintering of  $B_4C$ . *Ceramics International*. 2009. №35. С. 831–837.
- 194.Agne M.T., Anasori B., Barsoum M.W. Reactions Between  $Ti_2AlC$ ,  $B_4C$ , and Al and Phase Equilibria at 1000 °C in the Al- Ti-B-C Quaternary System. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2015. №2. С. 169–182.
- 195.Paderno Yu., Paderno V., Filippov V. Some Peculiarities of Eutectic Crystallization of  $LaB_6-(Ti,Zr)B_2$  Alloys. *Journal of Solid State Chemistry*. 2000. №154. P. 165–167.
- 196.Chen C.-M., Zhang L.-T., Zhou W.-C. Characterization of  $LaB_6-ZrB_2$  eutectic composite grown by the floating zone method. *Journal of Crystal Growth*. 1998. №191. P. 873–878.

197. Bogomol I., Nishimura T., Vasylyuk O., Sakka Y., Loboda P. High-Temperature Strength of Directionally Solidified  $B_4C$ - $ZrB_2$  Composite. *World Journal of Engineering*. 2010. №7. P. 314–320.
198. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Єрмоленко Д.Ю. Механізм зміцнення спрямовано армованого евтектичного сплаву  $LaB_6$ - $ZrB_2$  в широкому інтервалі температур. *Металознавство та обробка металів*. 2011. № 2. С. 45–53.
199. Bogomol I. High-temperature mechanical behaviour of the directionally solidified ceramic eutectics. 4th International Conference on Engineering Technology and Applied Sciences ICETAS 2019. Kyiv, Ukraine. 2019. P. 76.
200. Shetty D.K., Wright I.G., Mincer P.N., Clauer A.H. Indentation Fracture of WC-Co Cermets, *Journal of Material Science*. 1985. №20. P. 1873-1882.
201. Llorca J., Singh R.N. Influence of Fiber and Interfacial Properties on Fracture Behavior of Fiber-Reinforced Ceramic Composites. *Journal of the American Ceramic Society*. 1991. №74. P. 2882-2890.
202. Karpuschewski B., Loboda P., Scheffler M., Emmer T., Schmidt K., Bogomol I., Chaika D. Neue verstärkte eutektische Keramik für Schneidwerkzeuge. *Effizienz, Präzision, Qualität, Magdeburger Maschinenbau-Tage, 11*. ISBN 978-3-940961-90-7. P. 1–10.
203. Кобилінський Ю.В., Болбут В.В., Богомол Ю.І., Лобода П.І. Вплив термічної обробки на механічні властивості та на внутрішні напруження в спрямовано закристалізованому евтектичному сплаві  $B_4C$ - $TiB_2$ . VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Нові матеріали і технології в машинобудуванні». 2016. С. 77–78.
204. Dub S.N., Loboda P.I., Bogomol Yu.I., Tolmacheva G.N., Tkach V.N. Mechanical properties of  $HfB_2$  whiskers. *Journal of Superhard Materials*. 2013, №35. P. 234-241.
205. Dub S.N., Sichkar S.M., Bilous V., Tolmachova G.N., Loboda P.I., Bogomol I., Kysla G.P. Mechanical properties of single crystals of transition metals

- diborides  $TMB_2$  (TM = Sc, Hf, Zr, Ti). Experiment and theory. *Journal of Superhard Materials*. 2017. №39. P. 308-318.
206. Soloviova. T., Karasevska O. P., Vleugels J., Loboda P. I. Influence of annealing on crucible-free float zone melted  $LaB_6$ - $TiB_2$  composites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. №729. P. 749–757.
207. Tallant D.R., Aselage T.L., Campbell A.N. Emin D. Boron carbide structure by Raman spectroscopy. *Physical Review B*. 1989. – № 40. P. 5649–5656.
208. Kelly G., Groves W. Crystallography and crystal defects. Longman : London, 1970. 412 p.
209. Honeycombe R.W.K. The plastic deformation of metals. Edward Arnold (Publishers) Ltd., 1968. 312 p.
210. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М. : Атомиздат, 1975. 376 с.
211. Григорьев О.Н., Ткаченко Ю.Г., Ковальчук В.В. Исследование структуры, прочности и износостойкости материалов системы  $B_4C-Al_2O_3$ . *Порошковая металлургия*. 1989. №6. С. 89–95.
212. Осипов А.Д., Остапенко И.Т., Слезов В.В. Влияние пористости и размера зерна на механические свойства горячепрессованного карбида бора. *Порошковая металлургия*. 1982. №1. С. 63–67.
213. Torquato S., Yeong C.L.Y., Rintoul M.D. Elastic properties and structure of interpenetration boron carbide/aluminium multiphase composites. *Journal of the American Ceramic Society*. 1999. №82. P. 1263–1268.
214. With G. High temperature fracture of boron carbide: experiments and simple theoretical models. *Journal of Material Science*. 1984. №19. P. 457-466.
215. With G. Note on the temperature dependence of the hardness of boron carbide. *Journal of Less-Common Metals*. 1983. №95. P. 133–138.
216. Tsagareishvili G.V., Nakashidze T.G. Thermal expansion of boron and boron carbide. *Journal of Less-Common Metals*. 1986. №117. P. 159-161.

217. Rice R. Effect of thermal expansion mismatch stresses on the room-temperature fracture of boron carbide. *Journal of the American Ceramic Society*. 1990. №73. P. 3116-3118.



## Додаток А



Проректор по научной работе

М.Е.Ильченко

2011 г.



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ГП «Судмаш»

В.А.Капустняк

2011 г.

**ПРОТОКОЛ**

стендовых испытаний вращающегося гидроцилиндра  
черт. ИПРФ370.30.284.00 с торцевыми твердосплавными уплотнениями

г.Херсон

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2011 г.

На Государственном предприятии «Херсонский завод судового оборудования и судовой арматуры» (ГП «Судмаш»), г. Херсон, проведены стендовые испытания вращающегося гидроцилиндра черт. ИПРФ370.30.284.00 (прототип РСМ-10.09.01.010А) вариатора молотильного барабана комбайна КЗС-10К, производства РУП «Гомсельмаш», с применением торцевых композиционных металлокерамических уплотнений, разработанных совместно со специалистами Национального Технического Университета Украины «КПИ».

**Цель испытаний:**

Определение работоспособности и надежности работы гидроцилиндров черт. ИПРФ370.30.284.00 с торцевыми уплотнениями.

**Место испытаний:**

Участок судовой арматуры ГП «Судмаш».

**Оборудование и приборы:**

Стенд по чертежу ТМО-336 для испытания вращающихся гидроцилиндров.

**Показатели отказа:**

Течь масла через уплотнения и соединения.

**Особенности испытуемых объектов:**

Гидроцилиндры плунжерные вращающиеся с диаметром плунжера 50мм.

**Режим испытаний:**

Частота вращения гидроцилиндров	846 об/мин(14,1 сек <sup>-1</sup> )
Давление номинальное	16МПа (160 кгс/см <sup>2</sup> )
Давление максимальное	20МПа (200 кгс/см <sup>2</sup> )



**Результаты испытаний:**

Гидроцилиндр отработал 500 часов с перерывами в режиме предложенном п.6 факса ГСКБ по зерноуборочной и кормоуборочной технике, г.Гомель, №117 от 10.03.06г. Течи рабочей жидкости через подвижные и неподвижные уплотнения и соединения не наблюдались. Падение давления не отмечено.

**Результаты ревизии:**

После разборки гидроцилиндра выявлено следующее:

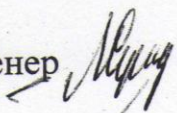




Механические повреждения и задиры на уплотнительных поверхностях пары трения отсутствуют, уплотнение пригодно к дальнейшему использованию.

**Вывод:**

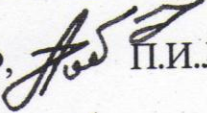
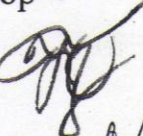

1. Вращающийся гидроцилиндр после наработки 500 часов обеспечивает нормальную работоспособность.
2. Износ уплотнительных элементов в пределах допустимого.
3. После повторной сборки и замены уплотнительных элементов испытания показали положительные результаты.
4. Температура наружных поверхностей гидроцилиндра не превышала 60°C.

Торцевое уплотнение  
рекомендуется к установке на серийные гидроцилиндры ИПРФ  
370.30.284.00.

Представители ГП «Судмаш»:

Главный инженер  А.Н.Середа  
Начальник ТО  А.Ю. Гриценко  
Начальник КБ  В.И. Назаров  
Начальник БТП  П.П. Павлов  
Начальник БТК  Г.М. Кузьмичев

Представители НТУУ «КПИ»

Декан ИФФ,  П.И.Лобода  
Профессор  
Доцент,  Ю.И.Богомол  
к.т.н.  
Аспирант  Ю.Бень



## Додаток Б

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор

ТОВ «Понінківська КПФ»

Коренев С.М.

АКТ №1



Даним актом засвідчується, що на Понінківській КПФ в 2016 році (в рамках виконання НДР №2901-ф та 2809-п) були проведені дослідно-промислові випробування деталей типу «Ніж секторний D210» (Креслення додається), виготовлених з армованих композиційних матеріалів  $Ti-TiB_2$  та  $(Ti-TiB_2)-(B_4C-TiB_2)$  по технології розробленій на кафедрі високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут».

Випробування проводились на ДКД (розпусний станок) в умовах різання гофрокартону марок Т-22 - Т-26, виготовленого на Понінківській КПФ і призначеного для виготовлення упаковки. При випробуваннях проводилось порівняння роботи нових ножів виготовлених з армованих композиційних матеріалів  $Ti-TiB_2$  та  $(Ti-TiB_2)-(B_4C-TiB_2)$  з традиційно використовуваними на підприємстві ножами виготовленими зі сталі 65Г.

У результаті проведених випробувань встановлено:

1. Ножі виготовлені з армованих композиційних матеріалів  $Ti-TiB_2$  та  $(Ti-TiB_2)-(B_4C-TiB_2)$  показали високі ріжучі якості протягом періоду роботи 3 близько місяців.

2. Якість різки композиційними ножами не відрізнялась від якості різки традиційно використовуваними на підприємстві ножами виготовленими зі сталі 65Г і повністю відповідала вимогам виробництва.

3. Ріжуча поверхня нових композиційних ножів залишалася без видимих макроушкоджень протягом усього дослідного періоду роботи на відміну від традиційно використовуваних на підприємстві ножів виготовлених зі сталі 65Г, на ріжучій поверхні яких після аналогічного періоду роботи спостерігались сліди зношування і макросколи розмірами до 2 мм.

4. Результати випробувань дозволяють розглядати ножі виготовлені з армованих композиційних матеріалів  $Ti-TiB_2$  та  $(Ti-TiB_2)-(B_4C-TiB_2)$  по технології розробленій у НТУУ «КПІ» перспективними для промислового застосування на Понінківській КПФ та інших підприємствах галузі.



Декан ІФФ

Член-кор. НАН України

П.І. Лобода

Доцент каф. ВТМ та ПМ

Ю.І. Богомол

Директор гофровиробництва

Семчишин А.В.

## Додаток В

УЗХОДЖЕНО  
Проректор з наукової роботи  
НТУУ «КПІ»  
 М.Ю. Ільченко  
2015 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Головний інженер ДП «Антонов»  
 С.А. Бичков  
2015 р.

АКТ

про проведення випробувань дослідних деталей «Гайка» виготовлених з композиційних титанових сплавів з добавками  $B_4C$ ,  $TiB_2$  і  $B$ .

Даним актом засвідчується, що на ДП «АНТОНОВ» в 2015 році (в рамках виконання НДР №2722-п «Розробка технології отримання виробів із армованих керамічних композитів триботехнічного та інструментального призначення») були проведені дослідно-промислові випробування технології отримання порошкових і композиційних титанових сплавів з добавками  $B_4C$ ,  $TiB_2$  і  $B$ , виготовлені на кафедрі високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» по технологічному процесу, який розроблений при безпосередній участі асистента каф. високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Биби Євгена Георгійовича.

З метою підвищення питомих характеристик міцності і зняття вартості деталей з титанових сплавів на ДП «АНТОНОВ» проведено роботу з виготовлення та порівняльним випробуванням дослідних деталей «Гайка» за кресленням АНУ6900.005.000, які виготовлялися за традиційною і запропонованою технологіями.

У результаті виконаної роботи і стендових випробувань встановлено:

1. Дослідний титановий сплав з добавками  $B_4C$ ,  $TiB_2$  і  $B$  має високі показники питомої міцності, за якими перевершує високоміцний сплав BT22.
2. Розроблена технологія при якій в якості основного компонента шихти використовується  $TiH_2$  по собівартості витрат приблизно в 2 рази менше, в порівнянні з традиційною технологією отримання подібних деталей механічною обробкою з прутка.
3. Результати роботи дозволяють розглядати запропоновану технологію перспективною для більш широкого промислового застосування при виготовленні деталей з титанових сплавів.

Декан ІФФ  
Член-кор. НАН України  
 П.І. Лобода

(Головний металург ДП «АНТОНОВ»  
 І.Г. Лавренко

Доцент каф. ВТМ та ПМ  
 Ю.І. Богомол

Асистент кафедри ВТМ та ПМ  
 С.Г. Биба



## Додаток Г

ЗАТВЕРДЖУЮ

Начальник Центрального науково-  
дослідного інституту озброєння та  
військової техніки Збройних Сил України



І.Б. ЧЕПКОВ

2016 року

**АКТ**  
**натурних випробувань**

м. Київ

\_\_\_\_\_ 2016 р.

На підставі рішення заступника Міністра оборони України від 17.03.2016 № 5257/з щодо натурних випробувань захисної композитної пластини з армованої кераміки з посиленими балістичними характеристиками, комісія Центрального науково-дослідного інституту озброєння та військової техніки Збройних Сил України (далі – ЦНДІ ОВТ ЗС України) у складі:

Голови комісії начальника науково-дослідного відділу ЦНДІ ОВТ ЗС України  
полковника ЧЕРНОЗУБЕНКО О.В.

Членів комісії: старшого наукового співробітника науково-дослідного відділу  
ЦНДІ ОВТ ЗС України підполковника МЕЛЬКІНА В.В.;  
начальника 21 лабораторії ЦНДІ ОВТ ЗС України майора  
БІСИКА С.П.

20.05.2016 року провела натурні випробування з оцінки балістичної стійкості зразків наданих Інженерно-фізичним факультетом Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут».

Випробування на балістичну стійкість зразків проводились на базі військової частини А2192 (сmt. Городок Житомирського області).

# 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ВИРОБУ

1.1 Об'єктами випробувань (рисунок 1) є композитні пластини з армованої кераміки (далі - зразки).

1.2. Зразки відносяться до вставок, на основі твердих формованих композитних елементів із твердих матеріалів

# 2. МЕТА ВИПРОБУВАНЬ

Метою натурних випробувань є перевірка фактичного рівня балістичної стійкості зразків.

# 3. СКЛАД ЗРАЗКА

3.1 Зразок № 1 складається із шару Пара-арамідної тканини ("Kevlar" 3 (три) шари), товщина - 3 мм, Кераміки (B4C-SiC ) товщина - 15 мм, Склотканина, товщина - 12 мм.

Зразок № 2 складається із шару Пара-арамідної тканини ("Kevlar" 3 (три шари), товщина - 3 мм, кераміки (В4С ) товщина - 10 мм, Ti-TiB2 (титан армований волокнами TiB2), товщина - 6 мм.

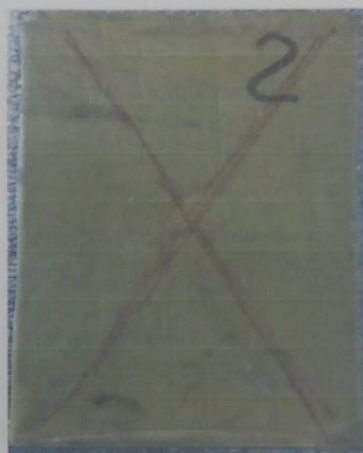
3.2 Основні масово-габаритні характеристики зразків наведені в таблиці 1. Зовнішній вигляд приведено на рисунку 1.

Таблиця 1 - Основні масо-габаритні характеристики зразків броньового

Назва елементу	Колір	Товщина, мм	Геометричні розміри, мм		Вага, кг
			Довжина, мм	Ширина, мм	
Зразок №1	жовтий	30	180	240	1780
Зразок №2	жовтий	18	150	245	2035



а)



б)

Рисунок 1 - Загальний вигляд зразків:

а) зразок № 1; б) зразок № 2;

#### 4. РЕЗУЛЬТАТИ ВИПРОБУВАНЬ

4.1 Визначення (перевірка) рівня балістичної (протикульної) стійкості зразків броньового захисту.

4.1.1 Визначення (перевірка) рівня балістичної стійкості зразків броньового захисту, закріплених на стенді, проводилась шляхом їх практичного обстрілу.

4.1.2 Під час випробувань застосовувалась балістична установка ПРОТОТУРА (рисунок 2).

4.1.3 Відстань від дульного зрізу ствола зброї до зразків – 10 метрів.

4.1.4 Умови випробувань: температура + 20°C, вологість – 70%.





Рисунок 2 - Балістична установка PROTOTYPA

4.1.5 Стандартизоване обладнання та засоби вимірювання, що застосовувались під час випробувань, наведено у таблиці 2.

Таблиця 2 – Стандартизоване обладнання та засоби вимірювання

№ з/п	Назва стандартного випробувального обладнання та засобів вимірювання	Позначка НД	Примітки, технічні характеристики
1.	Лінійка металева	ДСТУ ГОСТ 427	Ціна поділки 1 мм
2.	Штангенциркуль ШЦ-I-145-0,05	ДСТУ ГОСТ 166	Межа вимірювань (0-145) мм
3.	Рулетка	ДСТУ 4179	Межа вимірювань (0-5) м
4.	Вимірювач швидкості кулі	Паспорт або ТУ	Згідно з паспортом
5.	Термометр	за НД	Діапазон температур від – 50 до + 50 °С
6.	Психрометр ВИТ -1	ТУ 3 України 14307481.001-92	Згідно з паспортом
7.	Балістична установка «PROTOTYPA»	Паспорт	Згідно з паспортом
8.	Ваги	Паспорт	Діапазон вимірювань (0,1-10) ± 0,1 кг

4.1.6 Під час випробувань були застосовані штатні боеприпаси. Дані про боеприпаси наведені в таблиці 3.

Таблиця 3 – Дані про боеприпаси, що застосовувались під час випробувань

№ з/п	Зброя	Індекс патрона (тип кулі)	Опис патрону		Маса кулі, г	Кількість витрачених патронів, шт
			рік	виробник		
1.	Балістична установка «PROTOTYPA»	7,62 мм гвинтівковий патрон з кулею Б-32 індекс 7Б3-3	1981	17	10,4	2

4.2 Результати обстрілу зразків броньового захисту наведені в таблиці 4, 5.



Таблиця 4 - Результати випробувань зразка №1

№ досліду	Тип патрона	Швидкість кулі м/с	Координати влучення	Опис результатів пострілу		Заліковість ураження*
				Характер ураження на поверхні	Характер ураження та заприградна деформація	
1.	7,62 мм гвинтівковий патрон з кулею Б-32 індекс 7БЗ-3	812	170 мм від правого краю пластини 50 мм від верхнього краю пластини,	Отвір від влучення	Пробій відсутній, деформація біля 2 мм	+

Примітка: \* - Постріл вважається заліковим, якщо відстань від центра ураження до краю зразка чи центрами сусідніх уражень складас величину не менше 30 мм.

Таблиця 5 - Результати випробувань зразка №2

№ досліду	Тип патрона	Швидкість кулі м/с	Координати влучення	Опис результатів пострілу		Заліковість ураження*
				Характер ураження на поверхні	Характер ураження та заприградна деформація	
1.	7,62 мм гвинтівковий патрон з кулею Б-32 індекс 7БЗ-3	808	70мм від правого краю пластини 120 мм від верхнього краю пластини	Отвір від влучення	Пробій відсутній, деформація відсутня	+



а)



б)

Рисунок 2 - Результати випробувань зразків лицьова сторона  
а) зразок № 1; б) зразок № 2;



а)



б)

Рисунок 3 - Результати випробувань зразків тильна сторона  
а) зразок № 1; б) зразок № 2;

### 5. ВИСНОВКИ КОМІСІЇ

5.1. Зразок № 1 броньового захисту витримав обстріл 7,62 мм гвинтівковим патроном з кулею Б-32 індекс 7БЗ-3, 1981 року виготовлення, з відстані 10 м;

5.2. Зразок № 2 броньового захисту витримав обстріл 7,62 мм гвинтівковим патроном з кулею Б-32 індекс 7БЗ-3, 1981 року виготовлення, з відстані 10 м;

*Примітка: Акт натурних випробувань стосується тільки зразків наданих Інженерно-фізичним факультетом Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» та піддавалися випробовуванням.*

Голова комісії: полковник

О.В.ЧЕРНОЗУБЕНКО

Члени комісії: підполковник  
майор

В.В.МЕЛЬКІН  
С.П.БІСИК



## Додаток Д

"ЗАТВЕРДЖУЮ"

Директор  
ТОВ "Технології високих енергій"  
Оленчук О.Б.

Акт

випробувань армованих керамічних та металокерамічних зразків

Даним актом засвідчується, що в ТОВ "Технології високих енергій" в 2018 р. були проведені дослідно-промислові випробування термостійкості зразків, виготовлених з евтектичних сплавів системою:  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ ,  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ ,  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-NbB}_2$  та  $\text{Ti-TiB}$ . Зразки виготовлені на кафедрі високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" по технологічному процесу, який розроблений при безпосередній участі співробітників кафедри ВТМ та ПМ: проф. Лобода П.І., доц. Богомола Ю.І., доц. Биби С.Г., с.н.с. Солодкого С.В., м.н.с. Соловйової Т.О.

Дослідження термостійкості армованої кераміки ( $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ ,  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ ,  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-NbB}_2$ ) та металокераміки ( $\text{Ti-TiB}$ ) проводили на електронно-променевої установці СВ-112 у середовищі вакууму (1 Па). Час нагріву керамічних зразків (рис. 1) до температури 1600 °С становив 1 хвилину, витримка 20 хв. Нагрів металокерамічних зразків  $\text{Ti-TiB}$  здійснювали до температури 1000 °С протягом 1 хвилини, витримка 20 хв. Зразки охолоджувалися до температури 100 °С зі швидкістю 300 °С/хв. Кількість циклів - 50.

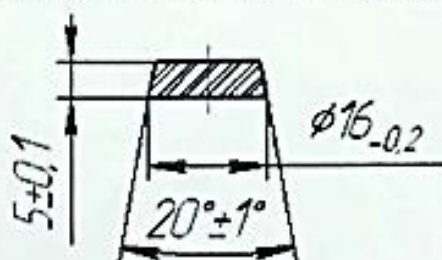


Рис. 1. Схема вирізання зразків для випробування на термостійкість

Результати вимірювань термічної стійкості армованих керамічних ( $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ ,  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ ,  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-NbB}_2$ ) та металокерамічних ( $\text{Ti-TiB}$ ) зразків показали, що після 50-ти циклювань форма зразків не змінилася, видимих пошкоджень не зафіксовано. Зовнішній вигляд поверхні зразків, що пройшли успішні випробування на термостійкість майже не зазнав істотних змін. Тільки у місці фокусування електронного променя спостерігалися ледве помітні заглиблення, що можуть бути спричинені незначним випаровуванням матеріалу у місці дії концентрованого електронного випромінювання.

Результати роботи дозволяють рекомендувати вироби виготовлені з армованих керамічних:  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ ,  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ ,  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-NbB}_2$  та металокерамічного  $\text{Ti-TiB}$  матеріалів для застосування в якості високотемпературних конструкційних елементів, що зазнають багаторазових циклічних термічних навантажень до температури 1600 °С ( $\text{Ti-TiB}$  – до 1000 °С).

Декан ІФФ  
чл.-кор. НАНУ,  
проф., д.т.н.

П.І. Лобода

Технічний директор  
ТОВ "Технології високих енергій"

О.Ф. Белявін

## Додаток Е

**СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:**

## Монографії:

1. Bogomol I., Loboda P., Directionally solidified ceramic eutectics for high-temperature applications, Chapter 10 in book “MAX Phases and Ultra-High Temperature Ceramics for Extreme Environments” edited by J. Low and Y. Sakka. IGI Global. 2013. P. 303–322. *Особистий внесок здобувача*: проведений огляд літератури в області спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів на основі керамічних тугоплавких сполук (*іноземне видання*).

## Статті у фахових виданнях:

2. Кисла Г.П., Богомол Ю.І., Карасєвська О.П., Криклива І.Ю. Вплив ультразвукової та термічної обробки на структурну досконалість монокристалів  $\text{LaB}_6$ . *Наукові вісті НТУУ „КПІ”*. 2008. №5. С. 67–72. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування монокристалів  $\text{LaB}_6$  в умовах накладання механічних коливань.

3. Bogomol I., Nishimura T., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. Microstructure and high-temperature strength of  $\text{B}_4\text{C}$ – $\text{TiB}_2$  composite prepared by a crucibleless zone melting method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. №485. P. 677–681. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування композитів  $\text{B}_4\text{C}$ – $\text{TiB}_2$ , досліджено структуру та механічні властивості (*іноземне видання*).

4. Bogomol I., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. Mechanism of nucleation and growth of directionally crystallized alloys of the  $\text{B}_4\text{C}$ – $\text{MeB}_2$  system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. №490. P. 557–561. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування композитів, досліджено механізм зародження та росту спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи  $\text{B}_4\text{C}$ – $\text{MeB}_2$  (*іноземне видання*).

5. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Нестеренко Ю.В. Зміцнення спрямовано армованих композитів в умовах високих температур. *Металознавство та обробка металів*. 2010. № 1. С. 17–23. *Особистий внесок здобувача*: проведене

вирощування композитів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ , досліджено структуру та механічні властивості.

6. Bogomol I., Nishimura T., Vasykiv O., Sakka Y., Loboda P. High-temperature Strength of Directionally Reinforced  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  Composite. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. №505. P. 130–134. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування композитів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ , проаналізовано механізми зміцнення спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів в широкому інтервалі температур (*іноземне видання*).

7. Bogomol I., Nishimura T., Vasykiv O., Sakka Y., Loboda P. High-Temperature Strength of Directionally Solidified  $\text{B}_4\text{C-ZrB}_2$  Composite. *World Journal of Engineering*. 2010. №7. P. 314–320. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування композитів  $\text{B}_4\text{C-ZrB}_2$ , досліджено структуру та механічні властивості в широкому інтервалі температур (*іноземне видання*).

8. Bogomol I., Nishimura T., Nesterenko Yu., Vasykiv O., Sakka Y., Loboda P. The Bending Strength Temperature Dependence of the Directionally Solidified Eutectic  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  Composite. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. №509. P. 6123–6129. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування композитів  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ , досліджено механічні властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів в широкому інтервалі температур (*іноземне видання*).

9. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Єрмоленко Д.Ю. Механізм зміцнення спрямовано армованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  в широкому інтервалі температур. *Металознавство та обробка металів*. 2011. № 2. С. 45–53. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування композитів  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ , проаналізовано механізми зміцнення спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів в широкому інтервалі температур.

10. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Марич М.В. Структура та властивості евтектичного композиту  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ , одержаного електророзрядним спіканням. *Металознавство та обробка металів*. 2011. № 4. С. 35–42. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування композитів  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ , механічне подрібнення, досліджено структуру та механічні характеристики.

11.Лобода П.І., Богомол Ю.І., Зима Р.А., Загородня Е.В. Вплив легування алюмінієм на мікроструктуру та мікромеханічні властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ . *Металофізика і новітні технології*. 2011. т. 33. Спецвипуск. С. 343–350. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування легованих композитів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ , досліджено структуру та механічні характеристики (входить до наукометричної бази даних *Scopus*).

12.Загородня Е.В., Лобода П.І., Богомол Ю.І., Солодкий Є.В., Зима Р.А. Мікроструктура та механічні властивості евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  одержаного електророзрядним спіканням. *Металофізика і новітні технології*. 2011. т. 33. Спецвипуск. С. 351–360. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування композитів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ , механічне подрібнення, досліджено структуру та механічні характеристики (входить до наукометричної бази даних *Scopus*).

13.Лобода П.І., Богомол Ю.І., Єрмакова Д.І. Структура та властивості спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  легованого кремнієм. *Металофізика і новітні технології*. 2011. т. 33. Спецвипуск. С. 361–369. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування легованих композитів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ , досліджено структуру та механічні характеристики (входить до наукометричної бази даних *Scopus*).

14.Bogomol I., Grasso S., Nishimura T., Sakka Y., Loboda P., Vasylykiv O. Hard polycrystalline eutectic composite prepared by spark plasma sintering. *Ceramics International*. 2012. №38. P. 3947–3953. *Особистий внесок здобувача*: проведене диспергування композиту  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ , досліджено кінетику структуроутворення та механічні характеристики при кімнатній та високій температурах (іноземне видання).

15.Vasylykiv O., Borodianska H., Sakka Y., Bogomol I., Loboda P., Grasso S., Tok A.I.Y., Ma J., Badica P. Light-weight composites obtained by Spark Plasma Sintering: recent progress. *Materials Integration*. 2012. №25. P. 67–74. *Особистий*

внесок здобувача: проведене отримання композитів на основі армованого порошку  $B_4C-TiB_2$  (іноземне видання).

16.Лобода П.І., Богомол Ю.І., Соловійова Т.О. Вплив ультразвуку на структуру і властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів. *Металознавство та обробка металів*. 2012. № 4. С. 23–28. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів в умовах накладання механічних коливань, досліджено структуру та механічні властивості.

17.Bogomol I., Badica P., Shen Y., Nishimura T., Loboda P., Vasylykiv O. Room and high temperature toughening in directionally solidified  $B_4C-TiB_2$  eutectic composites by Si doping. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. №570. P. 94–99. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування легованих композитів  $B_4C-TiB_2$ , досліджено структуроутворення, механічні характеристики та механізми зміцнення при кімнатній та високій температурах (іноземне видання).

18.Dub S.N., Loboda P.I., Bogomol Yu.I., Tolmacheva G.N., Tkach V.N. Mechanical properties of  $HfB_2$  whiskers. *Journal of Superhard Materials*. 2013. №35. P. 234–241. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання композитів  $LaB_6-HfB_2$ , досліджено структуроутворення (входить до наукометричної бази даних Scopus).

19.Лобода П.І., Богомол Ю.І., Соловійова Т.О. Вплив механічних коливань на формування мікроструктури монокристалів та керамічних композитів під час вирощування з розплаву. *Наукові вісті НТУУ „КПІ”*. 2013. №6. С. 65–72. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів в умовах накладання механічних коливань, проаналізовано структуроутворення та механічні властивості.

20.Bogomol I., Borodianska H., Zhao T., Nishimura T., Sakka Y., Loboda P., Vasylykiv O. Dense and tough  $(B_4C-TiB_2)-B_4C$  ‘composite within a composite’ by spark plasma sintering. *Scripta Materialia*. 2014. №71. P. 17–20. *Особистий внесок здобувача*: проведене диспергування композиту  $B_4C-TiB_2$ , одержання порошків з оголеними диборидними включеннями, досліджено структуроутворення,



механічні характеристики та механізми зміцнення при кімнатній та високій температурах (*іноземне видання*).

21. Hasemann G., Bogomol I., Schliephake D., Loboda P.I., Kruger M. Microstructure and creep properties of a near-eutectic directionally solidified multiphase Mo-Si-B alloy. *Intermetallics*. 2014. №48. P. 28–33. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи Mo-Si-B, досліджено структуроутворення (*іноземне видання*).

22. Богомол Ю.І., Лобода П.І., Головенько Я.Б. Структура та властивості квазіпотрійних спрямовано армованих композитів системи  $B_4C-TiB_2-SiC$ . *Металознавство та обробка металів*. 2015. № 2. С. 37–42. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи  $B_4C-TiB_2-SiC$ , проаналізовано структуроутворення та механічні властивості.

23. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Білий О.І. Структура та властивості розпилених порошків евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$ . *Металознавство та обробка металів*. 2015. № 3. С. 46–52. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання армованих порошків евтектичного сплаву  $B_4C-TiB_2$ , проаналізовано структуроутворення та властивості.

24. Loboda P.I., Soloviova T.O., Bogomol Yu.I., Remizov D.O., Bilyi O.I. Effect of the Crystallization Kinetic Parameters on the Structure and Properties of a Eutectic Alloy of the  $LaB_6-TiB_2$  System. *Journal of Superhard Materials*. 2015, № 37. P. 394–401. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання спрямовано армованих композитів  $LaB_6-TiB_2$ , досліджено структуроутворення (*входить до наукометричної бази даних Scopus*).

25. Богомол Ю.І., Попович О.І., Хаземан Г., Крюгер М., Лобода П.І. Структура та властивості спрямовано закристалізованого сплаву системи Mo-8,7Si-18B. *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*. 2016. №2. С. 69–76. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано закристалізованого сплаву Mo-8,7Si-18B, досліджено структуроутворення та механічні властивості.

26. Hasemann G., Kaplunenko D., Bogomol I., Kruger M. Near-Eutectic Ternary Mo-Si-B Alloys: Microstructures and Creep Properties. *Journal of Metals*. 2016. №68. P. 2847–2853. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи Mo-Si-B, досліджено структуроутворення (іноземне видання).
27. Dub S.N., Sichkar S.M., Bilous V., Tolmachova G.N., Loboda P.I., Bogomol I., Kysla G.P. Mechanical properties of single crystals of transition metals diborides  $TMB_2$  (TM = Sc, Hf, Zr, Ti). Experiment and theory. *Journal of Superhard Materials*. 2017. №39. P. 308–318. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання композитів  $LaB_6-Me^{IV}B_2$ , досліджено структуроутворення (входить до наукометричної бази даних Scopus).
28. Упатов М.І., Богомол Ю.І., Болбут В.В., Лобода П.І. Вплив перемішування розплаву на структуру та властивості спрямовано закристалізованого сплаву Mo-17,5Si-8B. *Металознавство та обробка металів*. 2018. № 1. С. 22–29. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи Mo-Si-B, досліджено структуру та механічні властивості.
29. Гусарова І.О., Потапов О.М., Солодкий Є.В., Богомол Ю.І. Одержання композиту  $B_4C-TiB_2$  з ізотропною евтектичною мікроструктурою та його властивості. *Порошкова металургія*. 2018. №03/04. С. 108-116. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання композитів системи  $B_4C-TiB_2$ , досліджено структуроутворення, проаналізовано механічні властивості в широкому інтервалі температур (входить до наукометричної бази даних Scopus).

Патенти на корисну модель:

30. Спосіб отримання керамічних евтектичних полікристалічних матеріалів методом електророзрядного спікання: пат. 74036 Україна, № u201205104; заявл. 24.04.2012; опубл. 10.10.2012, Бюл. № 19. *Особистий внесок здобувача*:

розроблено спосіб одержання композитів на основі армованих порошків евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{--TiB}_2$ .

31.Спосіб отримання керамічних полікристалічних матеріалів на основі карбіду бору методом електророзрядного спікання: пат. 87076 Україна, № u201307486; заявл. 12.06.2013; опубл. 27.01.2014, Бюл. № 2. *Особистий внесок здобувача*: розроблено спосіб одержання композитів на основі армованих порошків евтектичного сплаву  $\text{B}_4\text{C--TiB}_2$ .

32.Спосіб отримання керамічних евтектичних порошків на основі гексабориду лантану методом відцентрового плазмового розпилення: пат. 99564 Україна, № u201414167; заявл. 30.12.2014; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 11. *Особистий внесок здобувача*: розроблено спосіб одержання армованих порошків евтектичного сплаву  $\text{LaB}_6\text{--TiB}_2$ .

33.Спосіб отримання керамічних евтектичних порошків на основі карбіду бору методом відцентрового плазмового розпилення: пат. 99563 Україна, № u201414166; заявл. 30.12.2014; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 11. *Особистий внесок здобувача*: розроблено спосіб одержання армованих порошків евтектичного сплаву  $\text{B}_4\text{C--TiB}_2$ .

34.Спосіб отримання керамічного бронематеріалу на основі карбіду бору та дибориду титану: пат. 114502 Україна, № u201609558; заявл. 16.09.2016; опубл. 10.03.2017, Бюл. № 5. *Особистий внесок здобувача*: досліджено вплив технологічних параметрів одержання матеріалу на структуроутворення і фазовий склад композиту  $\text{B}_4\text{C--TiB}_2$ .

#### Доповіді на конференціях:

35.Bogomol I., Nishimura T., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. High-temperature Strength of Directionally Solidified Boride Eutectics. 3rd International Congress on Ceramics. Osaka, Japan. 2010. *Особистий внесок здобувача*: вирощування спрямовано армованих композитів, дослідження структуроутворення та механізмів зміцнення при кімнатній та високій температурах.

36. Karpuschewski B., Loboda P., Scheffler M., Emmer T., Schmidt K., Bogomol I., Chaika D. Neue verstärkte eutektische Keramik für Schneidwerkzeuge. Effizienz, Präzision, Qualität, Magdeburger Maschinenbau-Tage, 11. ISBN 978-3-940961-90-7. 2013. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання композитів  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  та  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ , досліджено структуроутворення та механічні властивості.
37. Kruger M., Hasemann G., Bogomol I., Loboda P. Multiphase Mo-Si-B Alloys Processed by Directional Solidification. *Materials Research Society Symposium Proceeding*. 2013. №1516. P. 1684–1689. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи Mo-Si-B, досліджено структуроутворення.
38. Антоненко О.О., Богомол Ю.І. Дослідження властивостей і структури металокерамічних композитів системи  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-Al}$ . XII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів». Київ, Україна. 2019. року С. 183-185. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання композитів та досліджено структуру та властивості.
39. Антоненко О.О., Богомол Ю.І. Дослідження властивостей і структури металокерамічних композитів системи  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-Cu}$ . XI Міжнародна науково-технічна конференція «Нові матеріали і технології в машинобудуванні». Київ, Україна. 2019. С. 21. *Особистий внесок здобувача*: проведене одержання композитів та досліджено структуру та властивості.
40. Кобилінський Ю.В., Болбут В.В., Богомол Ю.І., Лобода П.І. Вплив термічної обробки на механічні властивості та на внутрішні напруження в спрямовано закристалізованому евтектичному сплаві  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ . VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Нові матеріали і технології в машинобудуванні». 2016. С. 77–78. *Особистий внесок здобувача*: проведене вирощування армованих композитів та розрахунок внутрішніх напружень.
41. Bogomol I. High-temperature mechanical behaviour of the directionally solidified ceramic eutectics. 4th International Conference on Engineering Technology and

Applied Sciences ICETAS 2019. Kyiv, Ukraine. 2019. P. 76. *Особистий внесок здобувача:* проведене вирощування спрямовано армованих композитів, досліджено структуроутворення, механічні характеристики та механізми зміцнення при кімнатній та високій температурах.

42. Bogomol I. High-temperature mechanical behaviour of the directionally solidified ceramic eutectics. 2019 International Conference on the Cooperation and Integration of Industry, Education, Research, and Application. Nanchang, China. 2019. P. 38–39. *Особистий внесок здобувача:* проведене вирощування армованих композитів, досліджено структуроутворення та механічні властивості.